



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 101 07 217 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 08 J 9/06**  
C 08 J 9/22  
C 08 L 29/04  
C 08 L 75/04

②1 Aktenzeichen: 101 07 217.1  
②2 Anmeldetag: 16. 2. 2001  
④3 Offenlegungstag: 22. 11. 2001

DE 101 07 217 A 1

⑥6 Innere Priorität:  
100 24 261. 8 17. 05. 2000  
⑦1 Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦2 Erfinder:  
Bayersdörfer, Rolf, Dr., 40589 Düsseldorf, DE;  
Birnbrich, Paul, Dr., 42719 Solingen, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑤4 Polymerschäume und Verfahren zu ihrer Herstellung  
⑤7 Mischungen aus wasserlöslichen Polymeren mit Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln lassen sich zu stabilen Schäumen verarbeiten, welche als Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper oder Teil hiervon einsetzbar sind. Diese Schäume weisen einen Gehalt von 40 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer wasserlöslicher Polymere, 10 bis 60 Gew.-% eines oder mehrerer Stoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe, Acidifizierungsmittel, Chelatkomplexbildner, belagsinhibierenden Polymere oder nichtionischen Tenside sowie 0 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Hilfs- und/oder Füllstoffe auf.

DE 101 07 217 A 1

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Polymerschäume, welche als Wasch- oder Reinigungsmittel bzw. als Komponente hierfür eingesetzt werden können.

5 [0002] Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper, welche Feststoff(e) und Gas(e) sowie gegebenenfalls andere Wasch- oder Reinigungsmittelbestandteile enthalten, wobei der Formkörper aus gasgefüllten Zellen (Poren) besteht, die von festen Zwischenwänden begrenzt werden, sind aus der älteren deutschen Patentanmeldung DE 100 24 261.8 bekannt.

[0003] Hierin werden Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper offenbart, die ganz oder teilweise Strukturen fester Schäume aufweisen, welche ein Höchstmaß an mechanischer Stabilität mit einer gravierend verbesserten Lösegeschwindigkeit und einer völlig neuen Optik verbinden.

10 [0004] Es bestand nun die Aufgabe, diese neuartige Angebotsform für Wasch- oder Reinigungsmittel weiter zu verbessern, um zusätzliche Erfolge im Wasch- oder Reinigungsprozeß erzielen zu können. Dabei sollten die Funktionalität und Produktionssicherheit weiter verbessert werden. Insbesondere sollte zusätzlich ein einfaches und kostengünstiges Herstellverfahren für Schaumformkörper bereitgestellt werden.

15 [0005] Es wurde nun gefunden, daß sich Mischungen aus wasserlöslichen Polymeren mit Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln zu stabilen und vorteilhaften Schäumen verarbeiten lassen, welche als Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper oder Teil hiervon einsetzbar sind.

[0006] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher in einer ersten Ausführungsform ein fester Schaum, der einen Gehalt von,

- 20 a) 40 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer wasserlöslicher Polymere,  
 b) 10 bis 60 Gew.-% eines oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe, Acidifizierungsmittel, Chelatkomplexbildner, belagsinhibierenden Polymere oder nichtionischen Tenside,  
 c) 0 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Hilfs- und/oder Füllstoffe

25 aufweist.

[0007] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kennzeichnet der Begriff "fester Schaum" Gebilde aus gasgefüllten Zellen (Poren), welche von festen Zwischenwänden begrenzt werden. Im Zusammenhang mit den Begriffen "Schaum" oder "Zwischenwände der gasgefüllten Zellen" bezeichnet der Begriff "fest" den Aggregatzustand der Zwischenwand bei 25°C und 1013,25 mbar. Dieser Begriff bezieht ausdrücklich nur darauf, daß die Zwischenwände unter den genannten physikalischen Bedingungen nicht mehr flüssig sind und schließt sowohl starre als auch flexible Wandungen ein. Anschaulich fallen sowohl die als Polsterschaum bekannten Polyurethan-Weichschäume als auch die zu Dichtungszwecken im Baugewerbe eingesetzten Polyurethan-Hartschäume oder Styropor® in die Kategorie der gasgefüllten Zellen, die von festen Zwischenwänden begrenzt werden.

35 [0008] Wenn die Volumenkonzentration des den Schaum bildenden Gases bei homodisperser Verteilung kleiner als 74% ist, so sind die Gasblasen wegen der oberflächenverkleinernden Wirkung der Grenzflächenspannung kugelförmig. Oberhalb der Grenze der dichtesten Kugelpackung werden die Blasen zu polyedrischen Lamellen deformiert, die von ca. 4-600 nm dünnen Häutchen begrenzt werden. Die Zellstege, verbunden über sogenannte Knotenpunkte, bilden ein zusammenhängendes Gerüst. Zwischen den Zellstegen spannen sich die Schaumlamellen (geschlossen-zelliger Schaum). Werden die Schaumlamellen zerstört oder fließen sie am Ende der Schaumbildung in die Zellstege zurück, erhält man einen offenzelligen Schaum. Schäume sind thermodynamisch instabil, da durch Verkleinerung der Oberfläche Oberflächenenergie gewonnen werden kann. Die Stabilität und damit die Existenz der erfindungsgemäßen Schäume ist somit davon abhängig, wie weit es gelingt, ihre Selbstzerstörung zu verhindern.

40 [0009] Zur Erzeugung der Schäume kommt eine Vielzahl von Verfahren in Betracht (siehe weiter unten). Neben der "klassischen" Aufschäumung mittels gasförmiger Medien, welche in Lösungen, Schmelzen oder Dispersionen eingebracht werden, bieten sich auch andere Verfahren, wie beispielsweise die Extrusion mit nachfolgender Expansion an. Bei der "klassischen" Gasaufschäumung wird das gasförmige Medium in die Flüssigkeiten eingeblasen, oder man erreicht die Aufschäumung durch heftiges Schlagen, Schütteln, Verspritzen oder Rühren der Flüssigkeit in der betreffenden Gasatmosphäre. Aufgrund der leichteren und besser kontrollier- und durchführbaren Aufschäumung ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Schaumerzeugung durch das Einblasen des gasförmigen Mediums ("Begasung") gegenüber den anderen Varianten deutlich bevorzugt. Die Begasung erfolgt dabei je nach gewünschter Verfahrensvariante kontinuierlich oder diskontinuierlich über Lochplatten, Sinterscheiben, Siebeinsätze, Venturidüsen, Inline-Mischer, Homogenisatoren oder andere übliche Systeme. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind auch selbstaufschäumenden Systeme, bei denen das aufschäumende Gas durch chemische Reaktion der Komponenten untereinander gebildet wird, bevorzugt.

55 Noch bevor der Schaum kollabiert, erstarren die flüssigen, halbflüssigen oder hochviskosen Zellstege zu Feststoffen, wodurch der Schaum stabilisiert und ein "fester Schaum" gebildet wird.

[0010] Als gasförmiges Medium zum Aufschäumen können beliebige Gase oder Gasgemische eingesetzt werden. Beispiele für in der Technik eingesetzte Gase sind Stickstoff, Sauerstoff, Edelgase und Edelgasgemische wie beispielsweise Helium, Neon, Argon und deren Mischungen, Kohlendioxid usw. Aus Kostengründen wird erfindungsgemäß vorzugsweise Luft als gasförmiges Medium eingesetzt. Wenn die aufzuschäumenden Komponenten oxidationsstabil sind, kann das gasförmige Medium auch ganz oder teilweise aus Ozon bestehen, wodurch oxidativ zerstörbare Verunreinigungen oder Verfärbungen in den aufzuschäumenden Medien beseitigt oder ein Keimbefall dieser Komponenten verhindert werden können.

60 [0011] Die erfindungsgemäßen festen Schäume bzw. die betreffenden Phase(n) der erfindungsgemäßen Formkörper können aus relativ großen gasgefüllten Zellen mit festen Zellstegen bestehen, es ist aber ebenso möglich, daß die Porengröße klein ist. Optisch reizvoll können auch Formkörper (oder Teile davon) sein, die in einer "Matrix" aus vielen gasgefüllten Zellen mit kleinem Durchmesser einige große Zellen aufweisen, die sich an den Randbereichen des Formkörpers (oder der Phase) als größere Kavitäten deutlich von der Matrix der kleineren Kavitäten abheben.

[0012] Unabhängig von der Porengröße sind erfindungsgemäße feste Schäume bevorzugt, bei denen das Verhältnis des mittleren Durchmessers der gasgefüllten Zellen zum mittleren Durchmesser der festen Zwischenwände mindestens 1 : 2, vorzugsweise mindestens 5 : 1, besonders bevorzugt mindestens 10 : 1 und insbesondere mehr als 20 : 1 beträgt.

[0013] Es sind also relativ große Poren und relativ dünne feste Zwischenwände erfindungsgemäß bevorzugt. In absoluten Werten sind im Hinblick auf die für Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper üblichen Formkörperdimensionen mit Durchmessern und Höhen von maximal wenigen Zentimetern feste Schäume bevorzugt, bei denen der mittlere Durchmesser der gasgefüllten Zellen 0,005 bis 5 mm, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 mm und insbesondere 0,1 bis 0,3 mm beträgt.

[0014] Analog sind feste Schäume bevorzugt, bei denen der mittlere Durchmesser der festen Zwischenwände 0,001 bis 2 mm, vorzugsweise 0,005 bis 0,3 mm und insbesondere 0,01 bis 0,1 mm beträgt.

[0015] In Abhängigkeit von der Größe der gasgefüllten Poren, von der Dicke der Zellstege und von der Menge an Gas bzw. Wandungsmaterial variiert der Gasgehalt eines gegebenen Volumens eines erfindungsgemäßen Schaums bzw. einer Phase eines erfindungsgemäßen Formkörpers. Hier sind Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß das Volumen der gasgefüllten Zellen mindestens 50 Vol.-%, vorzugsweise mindestens 60 Vol.-% und insbesondere mindestens 70 Vol.-% des Gesamtvolumens des Formkörpers bzw. der Phase ausmacht.

[0016] In weiterer Abhängigkeit von der Dichte des Gases in den gasgefüllten Poren und der Dichte der Zellstege resultiert für die erfindungsgemäßen festen Schäume bzw. für eine oder mehrere Phase(n) der erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper eine bestimmte Dichte, die vorteilhafterweise deutlich unterhalb der Dichte herkömmlicher, mittels Preßtechnologie hergestellter Formkörper liegt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte feste Schäume sind dadurch gekennzeichnet, daß sie bzw. die Phase eine Dichte von 0,01 bis 1,0 gcm<sup>-3</sup> vorzugsweise von 0,05 bis 0,7 gcm<sup>-3</sup> und insbesondere von 0,1 bis 0,3 gcm<sup>-3</sup> aufweist.

[0017] Wie weiter oben bereits erwähnt, wird als gasförmiges Medium hierbei vorzugsweise Luft eingesetzt. Es ist aber auch möglich, andere Gase oder Gasgemische als Füllung der gasgefüllten Zellen einzusetzen. Beispielsweise kann es bevorzugt sein, reinen Sauerstoff oder die als Füllgas einzusetzende Luft über einen Ozonisator zu leiten, bevor das Gas zur Füllung der Poren eingesetzt wird. Auf diese Weise kann man Gasgemische herstellen, die beispielsweise 0,1 bis 4 Gew.-% Ozon enthalten. Der Ozongehalt des Gases führt dann zur oxidativen Zerstörung unerwünschter Bestandteile in den aufzuschäumenden Medien. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen die gasgefüllten Zellen ein oder mehrere Gase aus der Gruppe der Edelgase, Kohlendioxid, Stickstoff, Distickstoffdioxid, Sauerstoff, Ozon, Dimethylether und Luft enthalten.

[0018] Die Zellstege der erfindungsgemäßen festen Schäume bzw. Formkörperphasen bestehen aus Substanzen oder Substanzgemischen, welche bei 25°C und 1013,25 mbar fest sind. Im Hinblick auf die großtechnische und kostengünstige Herstellbarkeit sind hierbei Feststoffe als Material für die Zellstege bevorzugt, welche sich durch Auflösung, Suspensieren, Emulgieren, Schmelzen usw. in eine Flüssigkeit oder hochviskose Masse überführen lassen, welche dann durch Zugabe von Füllgas (siehe oben) aufgeschäumt wird, wobei der entstehende Schaum vorzugsweise durch Erkalten, Verdampfen von Lösungsmittel, zeitlich verzögerte Lösungsmittelbindung, Kristallisation, chemische Reaktion (insbesondere Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition), Änderung der rheologischen Eigenschaften oder Strahlenhärtung erfolgt.

[0019] Als Material für die Zellstege werden erfindungsgemäß daher wasserlösliche Polymere eingesetzt, die entweder in Form konzentrierter Lösungen oder Suspensionen aufgeschäumt werden, oder aus ihren Monomeren erst während des Aufschäumens gebildet werden. Bei den Polyurethanen entsteht darüber hinaus das Aufschäumgas durch Reaktion der Ausgangsstoffe für das Wandmaterial. Selbstverständlich ist auch ein Aufschäumen von geschmolzenen Mischungen aus den wasserlöslichen Polymeren und den weiteren Inhaltsstoffen der erfindungsgemäßen festen Schäume möglich.

[0020] Als Inhaltsstoff a) enthalten die erfindungsgemäßen festen Schäume wasserlösliche(s) Polymer(e). Wasserlösliche Polymere im Sinne der Erfindung sind solche Polymere, die bei Raumtemperatur in Wasser zu mehr als 2,5 Gew.-% löslich sind. Besonders bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung bestimmte wasserlösliche Polymere eingesetzt. Hierbei sind erfindungsgemäße Schäume bevorzugt, bei denen das bzw. die wasserlösliche(n) Polymer(e) ausgewählt ist/sind aus:

- i) Polyacrylsäuren und deren Salzen
- ii) Polymethacrylsäuren und deren Salzen
- iii) Polyvinylpyrrolidon,
- iv) Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymeren,
- v) Celluloseethern
- vi) Polyvinylacetaten, Polyvinylalkoholen und ihren Copolymeren,
- vii) Pfropfcopolymeren aus Polyethylenglykolen und Vinylacetat
- viii) Alkylacrylamid/Acrylsäure-Copolymeren und deren Salzen
- ix) Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymeren und deren Salzen
- x) Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymeren und deren Salzen
- xi) Alkylacrylamid/Acrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymeren und deren Salzen
- xii) Alkylacrylamid/Methacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymeren und deren Salzen
- xiii) Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymeren und deren Salzen
- xiv) Alkylacrylamid/Alkylmethacrylat/Alkylaminoethylmethacrylat/Alkylmethacrylat-Copolymeren und deren Salzen
- xv) Copolymeren aus
  - xiii-i) ungesättigten Carbonsäuren und deren Salzen
  - xiii-ii) kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren und deren Salzen
- xvi) Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze
- xvii) Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammo-

niumsalze

xviii) Methacrylolethylbetain/Methacrylat-Copolymere

xix) Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere

xx) Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert. Butylacrylamid-Terpolymere

xxi) Pfropfpolymeren aus Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch, copolymerisiert mit Crotonsäure, Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Polyalkylenoxiden und/oder Polyalkylenglykolen

xxii) gepfropften Copolymeren aus der Copolymerisation von

xx-i) mindestens einem Monomeren vom nicht-ionischen Typ,

xxii) mindestens einem Monomeren vom ionischen Typ,

xxiii) durch Copolymerisation mindestens eines Monomeren jeder der drei folgenden Gruppen erhaltenen Copolymeren:

xxi-i) Ester ungesättigter Alkohole und kurzkettiger gesättigter Carbonsäuren und/oder Ester kurzkettiger gesättigter Alkohole und ungesättigter Carbonsäuren,

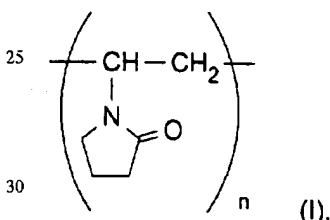
xxi-ii) ungesättigte Carbonsäuren,

xxi-iii) Ester langkettiger Carbonsäuren und ungesättigter Alkohole und/oder Ester aus den Carbonsäuren der Gruppe d6ii) mit gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten C<sub>8-18</sub>-Alkohols.

[0021] Die einzelnen vorstehend genannten Polymere werden nachfolgend näher beschrieben:

[0022] Poly(meth-)acrylsäuren sowie deren Salze werden weiter unten bei den Copolymeren ausführlich beschrieben.

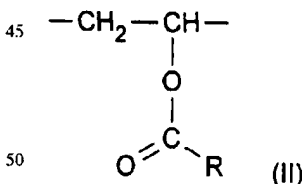
[0023] Polyvinylpyrrolidone (iii), werden beispielsweise unter der Bezeichnung Luviskol® (BASF) vertrieben. Polyvinylpyrrolidone sind bevorzugte Polymere im Rahmen der vorliegenden Erfindung. Polyvinylpyrrolidone [Poly(1-vinyl-2-pyrrolidinone)], Kurzzeichen PVP, sind Polymere der allgemeinen Formel (I)



die durch radikalische Polymerisation von 1-Vinylpyrrolidon nach Verfahren der Lösungs- oder Suspensionspolymerisation unter Einsatz von Radikalbildnern (Peroxide, Azo-Verbindungen) als Initiatoren hergestellt werden. Die ionische Polymerisation des Monomeren liefert nur Produkte mit niedrigen Molmassen. Handelsübliche Polyvinylpyrrolidone haben Molmassen im Bereich von ca. 2500 750 000 g/mol, die über die Angabe der K-Werte charakterisiert werden und K-Wert-abhängig – Glasübergangstemperaturen von 130–175° besitzen. Sie werden als weiße, hygroskopische Pulver oder als wäßrige Lösungen angeboten. Polyvinylpyrrolidone sind gut löslich in Wasser und einer Vielzahl von organischen Lösungsmitteln (Alkohole, Ketone, Eisessig, Chlorkohlenwasserstoffe, Phenole u. a.).

[0024] Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymere (iv), werden beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviskol® (BASF) vertrieben. Luviskol® VA 64 und Luviskol® VA 73, jeweils Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, sind besonders bevorzugte Polymere.

[0025] Die Vinylester-Polymere sind aus Vinylestern zugängliche Polymere mit der Gruppierung der Formel (II)

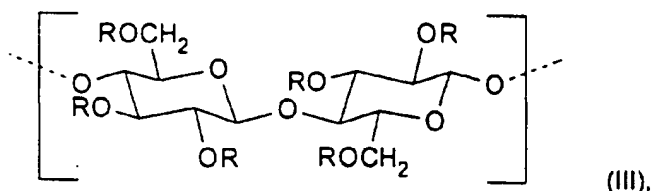


als charakteristischem Grundbaustein der Makromoleküle. Von diesen haben die Vinylacetat-Polymere (R = CH<sub>3</sub>) mit Polyvinylacetaten als mit Abstand wichtigsten Vertretern die größte technische Bedeutung.

[0026] Die Polymerisation der Vinylester erfolgt radikalisch nach unterschiedlichen Verfahren (Lösungspolymerisation, Suspensionspolymerisation, Emulsionspolymerisation, Substanzpolymerisation.). Copolymeren von Vinylacetat mit Vinylpyrrolidon enthalten Monomereinheiten der Formeln (I) und (II).

[0027] Als Celluloseether (v) kommen insbesondere Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose, wie sie beispielsweise unter den Warenzeichen Culminal® und Benecel® (AQUALON) vertrieben werden, in Betracht.

[0028] Celluloseether lassen sich durch die allgemeine Formel (III) beschreiben,



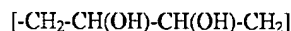
in R für H oder einen Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Aryl- oder Alkylarylrest steht. In bevorzugten Produkten steht mindestens ein R in Formel (III) für  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  oder  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ . Celluloseether werden technisch durch Veretherung von Alkalicellulose (z. B. mit Ethylenoxid) hergestellt. Celluloseether werden charakterisiert über den durchschnittlichen Substitutionsgrad DS bzw. den molaren Substitutionsgrad MS, die angeben, wieviele Hydroxy-Gruppen einer Anhydroglucose-Einheit der Cellulose mit dem Veretherungsreagens reagiert haben bzw. wieviel mol des Veretherungsreagens im Durchschnitt an eine Anhydroglucose-Einheit angelagert wurden. Hydroxyethylcellulosen sind ab einem DS von ca. 0,6 bzw. einem MS von ca. 1 wasserlöslich. Handelsübliche Hydroxyethyl- bzw. Hydroxypropylcellulosen haben Substitutionsgrade im Bereich von 0,85–1,35 (DS) bzw. 1,5–3 (MS). Hydroxyethyl- und -propylcellulosen werden als gelblichweiße, geruch- und geschmacklose Pulver in stark unterschiedlichen Polymerisationsgraden vermarktet. Hydroxyethyl- und -propylcellulosen sind in kaltem und heißem Wasser sowie in einigen (wasserhaltigen) organischen Lösungsmitteln löslich, in den meisten (wasserfreien) organischen Lösungsmitteln dagegen unlöslich; ihre wässrigen Lösungen sind relativ unempfindlich gegenüber Änderungen des pH-Werts oder Elektrolyt-Zusatz.

[0029] Weitere besonders bevorzugt einsetzbare wasserlösliche Polymere sind Polyvinylacetate, Polyvinylalkohole und ihre Copolymere. Unter diesen sind Homopolymere von Vinylalkohol, Copolymere von Vinylalkohol mit copolymerisierbaren Monomeren oder Hydrolyseprodukten von Vinylester-Homopolymeren oder Vinylester-Copolymeren mit copolymerisierbaren Monomeren bevorzugt, so daß erfindungsgemäße Schäume, bei denen das bzw. die wasserlösliche(n) Polymer(e) ausgewählt ist/sind aus Homopolymeren von Vinylalkohol, Copolymeren von Vinylalkohol mit copolymerisierbaren Monomeren oder Hydrolyseprodukten von Vinylester-Homopolymeren oder Vinylester-Copolymeren mit copolymerisierbaren Monomeren, bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung darstellen. Homo- oder Copolymere von Vinylalkohol können dabei nicht durch Polymerisation von Vinylalkohol ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{OH}$ ) erhalten werden, da dessen Konzentration im Tautomerengleichgewicht mit Acetaldehyd ( $\text{H}_3\text{C}-\text{CHO}$ ) zu gering ist. Diese Polymere werden daher vor allem aus Polyvinylestern, insbesondere Polyvinylacetaten über polymeranaloge Reaktionen wie Hydrolyse, technisch insbesondere aber durch alkalisch katalysierte Umesterung mit Alkoholen (vorzugsweise Methanol) in Lösung hergestellt.

[0030] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Polyvinylalkohole als wasserlösliche Polymere besonders bevorzugt. Polyvinylalkohole, kurz als PVAL bezeichnet, sind Polymere der allgemeinen Struktur



die in geringen Anteilen auch Struktureinheiten des Typs



enthalten.

[0031] Handelsübliche Polyvinylalkohole, die als weiß-gelbliche Pulver oder Granulate mit Polymerisationsgraden im Bereich von ca. 100 bis 2500 (Molmassen von ca. 4000 bis 100 000 g/mol) angeboten werden, haben Hydrolysegrade von 98–99 bzw. 87–89 Mol-%, enthalten also noch einen Restgehalt an Acetyl-Gruppen. Charakterisiert werden die Polyvinylalkohole von Seiten der Hersteller durch Angabe des Polymerisationsgrades des Ausgangspolymeren, des Hydrolysegrades, der Verseifungszahl bzw. der Lösungsviskosität.

[0032] Polyvinylalkohole sind abhängig vom Hydrolysegrad löslich in Wasser und wenigen stark polaren organischen Lösungsmitteln (Formamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid); von (chlorierten) Kohlenwasserstoffen, Estern, Fetten und Ölen werden sie nicht angegriffen. Polyvinylalkohole werden als toxikologisch unbedenklich eingestuft und sind biologisch zumindest teilweise abbaubar. Die Wasserlöslichkeit kann man durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung), durch Komplexbildung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure od. Borax verringern. Die Beschichtungen aus Polyvinylalkohol sind weitgehend undurchdringlich für Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Wasserstoff, Kohlendioxid, lassen jedoch Wasserdampf hindurchtreten.

[0033] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Schäume sind dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Polymer ein Polyvinylalkohol ist, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% beträgt.

[0034] Vorzugsweise werden Polyvinylalkohole eines bestimmten Molekulargewichtsbereichs eingesetzt, wobei erfindungsgemäße Schäume bevorzugt sind, bei denen das wasserlösliche Polymer ein Polyvinylalkohol ist, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10 000 bis 100 000  $\text{g mol}^{-1}$ , vorzugsweise von 11 000 bis 90 000  $\text{g mol}^{-1}$ , besonders bevorzugt von 12 000 bis 80 000  $\text{g mol}^{-1}$  und insbesondere von 13 000 bis 70 000  $\text{g mol}^{-1}$  liegt.

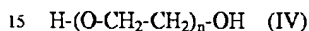
[0035] Der Polymerisationsgrad solcher bevorzugten Polyvinylalkohole liegt zwischen ungefähr 200 bis ungefähr 2100, vorzugsweise zwischen ungefähr 220 bis ungefähr 1890, besonders bevorzugt zwischen ungefähr 240 bis ungefähr 1680 und insbesondere zwischen ungefähr 260 bis ungefähr 1500.

[0036] Die vorstehend beschriebenen Polyvinylalkohole sind kommerziell breit verfügbar, beispielsweise unter dem Warenzeichen Erkol® (Fa. Erkol). Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders geeignete Polyvinylalkohole sind beispielsweise Erkol® 3-83, Erkol® 4-88, Erkol® 5-88 sowie Erkol® 8-88.

[0037] Weiter geeignet als wasserlösliche Polymere a) sind Pfropfpolymere aus Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch, copolymerisiert mit Crotonsäure, Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Polyalkylenoxiden und/oder Polyalkylenglykolen. Solche gepfropften Polymere von Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch mit anderen copolymerisierbaren Verbindungen auf Polyalkylenglykolen werden durch Polymerisation in der Hitze in homogener Phase dadurch erhalten, daß man die Polyalkylenglykole in die Monomeren der Vinylester, Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure, in Gegenwart von Radikalbildner einrührt.

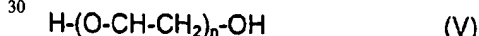
[0038] Als geeignete Vinylester haben sich beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylbenzoat und als Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure diejenigen, die mit aliphatischen Alkoholen mit niedrigem Molekulargewicht, also insbesondere Ethanol, Propanol, Isopropanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methyl-1-Propanol, 2-Methyl-2-Propanol, 1-Pentanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, 2,2-Dimethyl-1-Propanol, 3-Methyl-1-butanol, 3-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-1-Butanol, 1-Hexanol, erhältlich sind, bewährt.

[0039] Als Polyalkylenglykole kommen insbesondere Polyethylenglykole und Polypropylenglykole in Betracht. Polyethylenglykole sind Polymere des Ethylenglykols, die der allgemeinen Formel IV



genügen, wobei n Werte zwischen 1 (Ethylenglykol) und mehreren tausend annehmen kann. Für Polyethylenglykole existieren verschiedene Nomenklaturen, die zu Verwirrungen führen können. Technisch gebräuchlich ist die Angabe des mittleren relativen Molgewichts im Anschluß an die Angabe "PEG", so daß "PEG 200" ein Polyethylenglykol mit einer relativen Molmasse von ca. 190 bis ca. 210 charakterisiert. Für kosmetische Inhaltsstoffe wird eine andere Nomenklatur verwendet, in der das Kurzzeichen PEG mit einem Bindestrich versehen wird und direkt an den Bindestrich eine Zahl folgt, die der Zahl n in der oben genannten Formel V entspricht. Nach dieser Nomenklatur (sogenannte INCI-Nomenklatur, CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 5<sup>th</sup> Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997) sind beispielsweise PEG-4, PEG-6, PEG-8, PEG-9, PEG-10, PEG-12, PEG-14 und PEG-16 einsetzbar. Kommerziell erhältlich sind Polyethylenglykole beispielsweise unter den Handelsnamen Carbowax® PEG 200 (Union Carbide), Emkapol® 200 (ICI Americas), Lipoxol® 200 MED (HÜLS America), Polyglykol® E-200 (Dow Chemical), Alkapol® PEG 300 (Rhône-Poulenc), Lutrol® E300 (BASF) sowie den entsprechenden Handelsnamen mit höheren Zahlen.

[0040] Polypropylenglykole (Kurzzeichen PPG) sind Polymere des Propylenglykols, die der allgemeinen Formel V



35 genügen, wobei n Werte zwischen 1 (Propylenglykol) und mehreren tausend annehmen kann. Technisch bedeutsam sind hier insbesondere Di-, Tri- und Tetrapropylenglykol, d. h. die Vertreter mit n = 2, 3 und 4 in Formel VI.

[0041] Insbesondere können die auf Polyethylenglykole gepfropften Vinylacetatcopolymeren und die auf Polyethylenglykole gepfropften Polymeren von Vinylacetat und Crotonsäure eingesetzt werden.

40 [0042] Gepfropfte und vernetzte Copolymere aus der Copolymerisation von

- i) mindesten einem Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
- ii) mindestens einem Monomeren vom ionischen Typ,
- iii) von Polyethylenglykol und
- 45 iv) einem Vernetzer.

[0043] Das verwendete Polyethylenglykol weist ein Molekulargewicht zwischen 200 und mehreren Millionen, vorzugsweise zwischen 300 und 30 000, auf.

50 [0044] Die Monomeren können von sehr unterschiedlichem Typ sein und unter diesen sind folgende bevorzugt: Vinylacetat, Vinylstearat, Vinyllaurat, Vinylpropionat, Allylstearat, Allyllaurat, Diethylmaleat, Allylacetat, Methylmethacrylat, Cetylvinylether, Stearylvinylether und 1-Hexen. Die Monomeren der zweiten Gruppe können gleichermaßen von sehr unterschiedlichen Typen sein, wobei unter diesen besonders bevorzugt Crotonsäure, Allyloxyessigsäure, Vinylsigsäure, Maleinsäure, Acrylsäure und Methacrylsäure in den Pfropfpolymeren enthalten sind.

55 [0045] Als Vernetzer werden vorzugsweise Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat, ortho-, meta- und para-Divinylbenzol, Tetraallyloxyethan und Polyallylsaccharosen mit 2 bis 5 Allylgruppen pro Molekül Saccharin.

[0046] Die vorstehend beschriebenen gepfropften und vernetzten Copolymere werden vorzugsweise gebildet aus:

- i) 5 bis 85 Gew.-% mindesten eine Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
- ii) 3 bis 80 Gew.-% mindesten eines Monomeren vom ionischen Typ,
- 60 iii) 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% Polyethylenglykol und
- iv) 0,1 bis 8 Gew.-% eines Vernetzers, wobei der Prozentsatz des Vernetzers durch das Verhältnis der Gesamtgewichte von i), ii) und iii) ausgebildet ist.

65 [0047] Weitere geeignete wasserlösliche Polymere sind Copolymere von Alkylacrylamid mit Acrylsäure, Alkylacrylamid mit Methacrylsäure, Alkylacrylamid mit Methylmethacrylsäure sowie Alkylacrylamid/Acrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere, Alkylacrylamid/Methacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere, Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere, Alkylacrylamid/Alkylmethacrylat/Alkylaminoethylmethacrylat/Alkylmethacrylat-Copolymere sowie Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, katio-

nisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren.

[0048] Weitere erfindungsgemäß geeignete Polymere sind wasserlösliche Amphopolymere. Unter dem Oberbegriff Ampho-Polymere sind amphotere Polymere, d. h. Polymere, die im Molekül sowohl freie Aminogruppen als auch freie -COOH- oder SO<sub>3</sub>H-Gruppen enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind, zwiterionische Polymere, die im Molekül quartäre Ammoniumgruppen und -COO<sup>-</sup> oder -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gruppen enthalten, und solche Polymere zusammengefaßt, die -COOH- oder SO<sub>3</sub>H-Gruppen und quartäre Ammoniumgruppen enthalten. Ein Beispiel für ein erfindungsgemäß einsetzbares Amphopolymere ist das unter der Bezeichnung Amphomer<sup>®</sup> erhältliche Acrylharz, das ein Copolymer aus tert.-Butylaminoethylmethacrylat, N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)acrylamid sowie zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und deren einfachen Estern darstellt. Ebenfalls bevorzugte Amphopolymere setzen sich aus ungesättigten Carbonsäuren (z. B. Acryl- und Methacrylsäure), kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren (z. B. Acrylamidopropyl-trimethyl-ammoniumchlorid) und gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren zusammen. Terpolymere von Acrylsäure, Methylacrylat und Methacrylamidopropyltrimoniumchlorid, wie sie unter der Bezeichnung Merquat<sup>®</sup> 2001 N im Handel erhältlich sind, sind erfindungsgemäß besonders bevorzugte Ampho-Polymere. Weitere geeignete amphotere Polymere sind beispielsweise die unter den Bezeichnungen Amphomer<sup>®</sup> und Amphomer<sup>®</sup> LV-71 (DELFT NATIONAL) erhältlichen Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere.

[0049] Geeignete zwiterionische Polymere sind beispielsweise Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Acrylsäure- bzw. -Methacrylsäure-Copolymerisate und deren Alkali- und Ammoniumsalze. Weiterhin geeignete zwiterionische Polymere sind Methacrylolethylbetain/Methacrylat-Copolymere, die unter der Bezeichnung Amersette<sup>®</sup> (AMERCHOL) im Handel erhältlich sind.

[0050] Erfindungsgemäß geeignete anionische Polymere sind u. a.:

- Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Resyn<sup>®</sup> (NATIONAL STARCH), Luviset<sup>®</sup> (BASF) und Gafset<sup>®</sup> (GAF) im Handel sind.

Diese Polymere weisen neben Monomereinheiten der vorstehend genannten Formel (II) auch Monomereinheiten der allgemeinen Formel (VI) auf



- Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, erhältlich beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviflex<sup>®</sup> (BASF). Ein bevorzugtes Polymer ist das unter der Bezeichnung Luviflex<sup>®</sup> VBM-35 (BASF) erhältliche Vinylpyrrolidon/Acrylat-Terpolymere.

- Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert-Butylacrylamid-Terpolymere, die beispielsweise unter der Bezeichnung Ultrahold<sup>®</sup> strong (BASF) vertrieben werden.

- Pfropfpolymere aus Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch, copolymerisiert mit Crotonsäure, Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Polyalkylenoxiden und/oder Polyalkylenglykolen.

[0051] Solche gepfropften Polymere von Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch mit anderen copolymerisierbaren Verbindungen auf Polyalkylenglykolen werden durch Polymerisation in der Hitze in homogener Phase dadurch erhalten, daß man die Polyalkylenglykole in die Monomeren der Vinylester, Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure, in Gegenwart von Radikalbildner einrührt.

[0052] Als geeignete Vinylester haben sich beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylbenzoat und als Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure diejenigen, die mit aliphatischen Alkoholen mit niedrigem Molekulargewicht, also insbesondere Ethanol, Propanol, Isopropanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methyl-1-Propanol, 2-Methyl-2-Propanol, 1-Pentanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, 2,2-Dimethyl-1-Propanol, 3-Methyl-1-Butanol, 3-Methyl-2-Butanol, 2-Methyl-2-Butanol, 2-Methyl-1-Butanol, 1-Hexanol, erhältlich sind, bewährt.

[0053] Die vorstehend beschriebenen gepfropften und vernetzten Copolymere werden vorzugsweise gebildet aus:

- i) 5 bis 85 Gew.-% mindesten eine Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
- ii) 3 bis 80 Gew.-% mindesten eines Monomeren vom ionischen Typ,
- iii) 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% Polyethylenglykol und
- iv) 0,1 bis 8 Gew.-% eines Vernetzers, wobei der Prozentsatz des Vernetzers durch das Verhältnis der Gesamtgewichte von i), ii) und iii) ausgebildet ist.

[0054] Auch durch Copolymerisation mindestens eines Monomeren jeder der drei folgenden Gruppen erhaltene Copolymere sind erfindungsgemäß als Inhaltsstoff a) geeignet:

- i) Ester ungesättigter Alkohole und kurzkettiger gesättigter Carbonsäuren und/oder Ester kurzkettiger gesättigter Alkohole und ungesättigter Carbonsäuren,
- ii) ungesättigte Carbonsäuren,
- iii) Ester langkettiger Carbonsäuren und ungesättigter Alkohole und/oder Ester aus den Carbonsäuren der Gruppe ii) mit gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten C<sub>8-18</sub>-Alkoholen.

[0055] Unter kurzkettigen Carbonsäuren bzw. Alkoholen sind dabei solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen zu verstehen, wobei die Kohlenstoffketten dieser Verbindungen gegebenenfalls durch zweibindige Heterogruppen wie -O-, -NH-, -S- unterbrochen sein können.

[0056] Eine weitere besonders bevorzugte Klasse von Polymeren, die in den erfindungsgemäßen festen Schäumen als Inhaltsstoff a) enthalten sein können, sind Polyurethane. Polyurethane sind wasserlöslich im Sinne der Erfindung, wenn

sie bei Raumtemperatur in Wasser zu mehr als 2,5 Gew.-% löslich sind.

[0057] Die Polyurethane bestehen aus mindestens zwei verschiedenen Monomertypen,

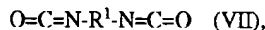
- 5 einer Verbindung (A) mit mindestens 2 aktiven Wasserstoffatomen pro Molekül und  
– einem Di- oder Polyisocyanat (B).

[0058] Bei den Verbindungen (A) kann es sich beispielsweise um Diole, Triole, Diamine, Triamine, Polyetherole und Polyesterole handeln. Dabei werden die Verbindungen mit mehr als 2 aktiven Wasserstoffatomen üblicherweise nur in geringen Mengen in Kombination mit einem großen Überschuss an Verbindungen mit 2 aktiven Wasserstoffatomen eingesetzt.

10 [0059] Beispiele für Verbindungen (A) sind Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, Butylenglykole, Di-, Tri-, Tetra- und Poly-Ethylen- und -Propylenglykole, Copolymere von niederen Alkylenoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Diaminobutan, Hexamethylendiamin und  $\alpha,\omega$ -Diamine auf Basis von langkettigen Alkanen oder Polysilylenoxiden.

15 [0060] Polyurethane, bei denen die Verbindungen (A) Diole, Triole und Polyetherole sind, können erfindungsgemäß bevorzugt sein. Insbesondere Polyethylenglykole und Polypropylenglykole mit Molmassen zwischen 200 und 3000, insbesondere zwischen 1600 und 2500, haben sich in einzelnen Fällen als besonders geeignet erwiesen. Polyesterole werden üblicherweise durch Modifizierung der Verbindung (A) mit Dicarbonsäuren wie Phthalsäure, Isophthalsäure und Adipinsäure erhalten.

20 [0061] Als Verbindungen (B) werden überwiegend Hexamethylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluoldiisocyanat, 4,4'-Methylendi(phenylisocyanat) (MDI) und insbesondere Isophorondiisocyanat eingesetzt. Diese Verbindungen lassen sich durch die allgemeine Formel VII beschreiben:



25 in der  $\text{R}^1$  für eine verbindende Gruppierung von Kohlenstoffatomen, beispielsweise eine Methylen- Ethylen- Propylen-, Butylen, Pentylen-, Hexylen usw. -Gruppe steht. In den vorstehend genannten, technisch am meisten eingesetzten Hexamethylendiisocyanat (HMDI) gilt  $\text{R}^1 = (\text{CH}_2)_6$ , in 2,4- bzw. 2,6-Toluoldiisocyanat (TDI) steht  $\text{R}^1$  für  $\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_3$ , in 4,4'-Methylendi(phenylisocyanat) (MDI) für  $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$  und in Isophorondiisocyanat steht  $\text{R}^1$  für den Isophoronrest (3,5,5-trimethyl-2-cyclohexanon).

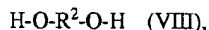
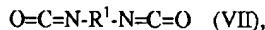
30 [0062] Weiterhin können die erfindungsgemäß verwendeten Polyurethane noch Bausteine wie beispielsweise Diamine als Kettenverlängerer und Hydroxycarbonsäuren enthalten. Dialkylolcarbonsäuren wie beispielsweise Dimethylolpropionsäure sind besonders geeignete Hydroxycarbonsäuren. Hinsichtlich der weiteren Bausteine besteht keine grundsätzliche Beschränkung dahingehend, ob es sich um nichtionische, anionischen oder kationische Bausteine handelt.

35 [0063] Bezüglich weiterer Informationen über den Aufbau und die Herstellung der Polyurethane wird ausdrücklich auf die Artikel in den einschlägigen Übersichtswerken wie Römpps Chemie-Lexikon und Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie Bezug genommen.

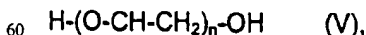
[0064] Als in vielen Fällen erfindungsgemäß besonders geeignet haben sich Polyurethane erwiesen, die wie folgt charakterisiert werden können:

- 40 – ausschließlich aliphatische Gruppen im Molekül  
– keine freien Isocyanatgruppen im Molekül  
– Polyether- und Polyesterpolyurethane  
– anionische Gruppen im Molekül

45 [0065] Besonders bevorzugte Polyurethane als Inhaltsstoff a) der erfindungsgemäßen festen Schäume enthalten mindestens anteilsweise Polyalkylenglykoleinheiten im Molekül. Hier sind erfindungsgemäße Schäume besonders bevorzugt, bei denen das bzw. die wasserlösliche(n) Polymer(e) ausgewählt ist/sind aus Polyurethanen aus Diisocyanaten (VII) und Diolen (VIII)



55 wobei die Diole mindestens anteilsweise ausgewählt sind aus Polyethylenglykolen (IV) und/oder Polypropylenglykolen (V)



65 und  $\text{R}^1$  sowie  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander für einen substituierten oder unsubstituierten, geradkettigen oder verzweigten Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylrest mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen und n jeweils für Zahlen von 5 bis 2000 stehen.

[0066] Zusätzlich können die Reaktionsgemische weitere Polyisocyanate enthalten. Auch ein Gehalt der Reaktionsgemische und damit der Polyurethane an anderen Diolen, Triolen, Diaminen, Triaminen, Polyetherolen und Polyester-



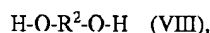
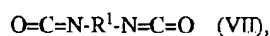
rolen ist möglich. Dabei werden die Verbindungen mit mehr als 2 aktiven Wasserstoffatomen üblicherweise nur in geringen Mengen in Kombination mit einem großen Überschuß an Verbindungen mit 2 aktiven Wasserstoffatomen eingesetzt.

[0067] Bei Zusatz weiterer Dirole etc. sind bestimmte Mengenverhältnisse zu den im Polyurethan vorliegenden Polyethylen- und/oder Polypropylenglykoleinheiten zu beachten. Hier sind Polyurethane bevorzugt, bei denen mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 25 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 50 Gew.-% und insbesondere mindestens 75 Gew.-% der in das Polyurethan einreagierten Dirole ausgewählt sind aus Polyethylenglykolen (IV) und/oder Polypropylenglykolen (V).

[0068] Sowohl im Falle von Verbindungen der Formel (IV) als auch bei Verbindungen der Formel (V) sind solche Vertreter bevorzugte Monomerbausteine, bei denen die Zahl n für eine Zahl zwischen 6 und 1500, vorzugsweise zwischen 7 und 1200, besonders bevorzugt zwischen 8 und 1000, weiter bevorzugt zwischen 9 und 500 und insbesondere zwischen 10 und 200 steht. Für bestimmte Anwendungen können Polyethylen- und Polypropylenglykole der Formeln (IV) und/oder (V) bevorzugt sein, in denen n für eine Zahl zwischen 15 und 150, vorzugsweise zwischen 20 und 100, besonders bevorzugt zwischen 25 und 75 und insbesondere zwischen 30 und 60 steht.

[0069] Beispiele für optional weiter in den Reaktionsmischungen zur Herstellung der Polyurethane enthaltene Verbindungen sind Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, Butylenglykole, Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Diaminobutan, Hexamethylendiamin und  $\alpha,\omega$ -Diamine auf Basis von langkettigen Alkanen oder Polyalkylenoxiden. Erfindungsgemäße feste Schäume, bei denen die Polyurethane zusätzliche Diamine, vorzugsweise Hexamethylendiamin und/oder Hydroxycarbonsäuren, vorzugsweise Dimethylolpropionsäure, enthalten, sind bevorzugt.

[0070] Diese Aussagen zusammenfassend, sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugte Schäume dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Polymer ein Polyurethan aus Diisocyanaten (I) und Diolen (II) ist



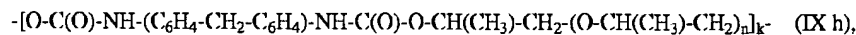
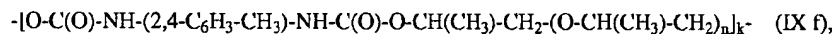
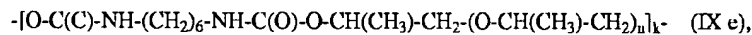
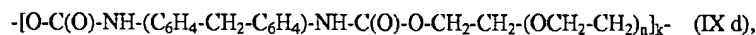
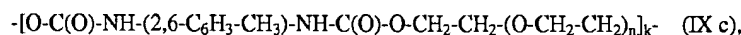
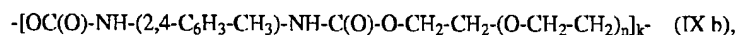
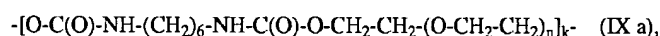
wobei  $\text{R}^1$  für eine Methylen- Ethylen- Propylen-, Butylen-, Pentylen-Gruppe oder für  $-(\text{CH}_2)_6-$  oder für 2,4- bzw. 2,6- $\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_3$ , oder für  $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$  oder für einen Isophoronrest (3,5,5-Trimethyl-2-cyclohexanon) steht und  $\text{R}^2$  ausgewählt ist aus  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$  oder  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2)_n-$  mit  $n = 4$  bis 1999.

[0071] Je nachdem, welche Reaktionspartner man miteinander zu den Polyurethanen umsetzt, gelangt man zu Polymeren mit unterschiedlichen Struktureinheiten. Hier sind erfindungsgemäße Schäume, bei denen das wasserlösliche Polymer ein Polyurethan ist, welches Struktureinheiten der Formel (IX) aufweist



in der  $\text{R}^1$  für  $-(\text{CH}_2)_6-$  oder für 2,4- bzw. 2,6- $\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_3$ , oder für  $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$  steht und  $\text{R}^2$  ausgewählt ist aus  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$  oder  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2)_n-$ , wobei  $n$  eine Zahl von 5 bis 199 und  $k$  eine Zahl von 1 bis 2000 ist.

[0072] Hierbei sind die als bevorzugt beschriebenen Diisocyanate mit allen als bevorzugt beschriebenen Diolen zu Polyurethanen umsetzbar, so daß bevorzugte erfindungsgemäße Schäume Polyurethane enthalten, die eine oder mehrere der Struktureinheiten (IX a) bis (IX h) besitzen:



wobei  $n$  eine Zahl von 5 bis 199 und  $k$  eine Zahl von 1 bis 2000 ist.

[0073] Wie bereits vorstehend erwähnt, können die Reaktionsmischungen neben Diisocyanaten (VII) und Diolen (VIII) auch weitere Verbindungen aus der Gruppe der Polyisocyanate (insbesondere Trisocyanate und Tetraisocyanate) sowie aus der Gruppe der Polyole und/oder Di- bzw. Polymaine enthalten. Insbesondere Triole, Tetrole, Pentole und Hexole sowie Di- und Triamine können in den Reaktionsmischungen enthalten sein. Ein Gehalt an Verbindungen mit mehr als zwei "aktiven" H-Atomen (alle vorstehend genannten Stoffklassen mit Ausnahme der Diamine) führt zu einer teilweisen Vernetzung der Polyurethan-Reaktionsprodukte und kann vorteilhafte Eigenschaften wie beispielsweise Steuerung des Auföseverhaltens, Abriebstabilität oder Flexibilität der erfindungsgemäßen Schäume, Verfahrensvorteile bei der Herstellung etc. bewirken. Üblicherweise beträgt der Gehalt solcher Verbindungen mit mehr als zwei "aktiven" H-Atomen an der Reaktionsmischung weniger als 20 Gew.-% der insgesamt eingesetzten Reaktionspartner für die Diisocyanate, vorzugsweise weniger als 15 Gew.-% und insbesondere weniger als 5 Gew.-%.

[0074] In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung besitzen die Polyurethane in den erfindungsgemäßen Schäumen Molmassen von 5000 bis 150 000  $\text{g mol}^{-1}$ , vorzugsweise von 10 000 bis 100 000  $\text{g mol}^{-1}$  und insbesondere von 20 000 bis 50 000  $\text{g mol}^{-1}$ .

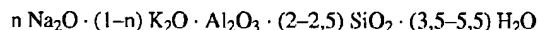
[0075] Die Mengen, in denen das bzw. die wasserlösliche(n) Polymer(e) in den erfindungsgemäßen festen Schäumen enthalten sind, betragen 40 bis 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf den festen Schaum. Bevorzugte Schäume sind dabei dadurch gekennzeichnet, daß sie das/die wasserlösliche(n) Polymer(e) in Mengen von 45 bis 87,5 Gew.-%, vorzugsweise von 50 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt von 55 bis 82,5 Gew.-% und insbesondere von 60 bis 80 Gew.-%, enthalten. [0076] Als zweiten Inhaltsstoff enthalten die erfindungsgemäßen festen Schäume 10 bis 60 Gew.-% eines oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe, Acidifizierungsmittel, Chelatkomplexbildner, belagsinhibierenden Polymere oder nichtionischen Tenside. Unabhängig von der Art des Inhaltsstoffs b) sind dabei Schäume bevorzugt, die den Inhaltsstoff b) in Mengen von 12,5 bis 55 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 17,5 bis 45 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 40 Gew.-% enthalten. Die genannten Stoffklassen sowie bevorzugte Vertreter aus diesen werden nachstehend beschrieben.

[0077] Die wichtigsten Inhaltsstoffe von Textilwaschmitteln oder maschinellen Geschirrspülmitteln sind Gerüststoffe. Als Inhaltsstoff b) in den erfindungsgemäßen Schäumen können dabei alle üblicherweise in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe enthalten sein, insbesondere also Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und Phosphate.

[0078] Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilikate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y \text{H}_2\text{O}$  bevorzugt.

[0079] Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1 : 2 bis 1 : 3,3, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 2,8 und insbesondere von 1 : 2 bis 1 : 2,6, welche löseverzögert sind. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Grad-einheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, weisen ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern auf. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

[0080] Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX® vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10  $\mu\text{m}$  (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

[0081] Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

[0082] Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren  $(\text{HPO}_3)_n$  und Orthophosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$  neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

[0083] Natriumdihydrogenphosphat,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , existiert als Dihydrat (Dichte 1,91  $\text{g cm}^{-3}$  Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte 2,04  $\text{g cm}^{-3}$ ). Beide Salze sind weiß, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_4$ , bei höherer Temperatur in Natriumtrimetaphosphat ( $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ ) und Maddrellsches Salz (siehe unten), übergehen.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP),  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , ist ein weißes Salz der Dichte 2,33  $\text{g cm}^{-3}$  hat einen Schmelzpunkt 253° [Zersetzung unter Bildung von Kaliumpolyphosphat  $(\text{KPO}_3)_x$ ] und ist leicht löslich in Wasser.

[0084] Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte 2,066  $\text{g cm}^{-3}$ , Wasserverlust bei 95°), 7 Mol.

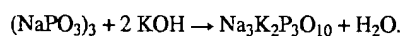
(Dichte  $1,68 \text{ g cm}^{-3}$  Schmelzpunkt  $48^\circ$  unter Verlust von  $5 \text{ H}_2\text{O}$ ) und 12 Mol. Wasser (Dichte  $1,52 \text{ g cm}^{-3}$  Schmelzpunkt  $35^\circ$  unter Verlust von  $5 \text{ H}_2\text{O}$ ), wird bei  $100^\circ$  wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasiges Kaliumphosphat),  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

[0085] Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von  $1,62 \text{ g cm}^{-3}$  und einen Schmelzpunkt von  $73\text{--}76^\circ\text{C}$  (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19–20%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) einen Schmelzpunkt von  $100^\circ\text{C}$  und in wasserfreier Form (entsprechend 39–40%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) eine Dichte von  $2,536 \text{ g cm}^{-3}$  aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat),  $\text{K}_3\text{PO}_4$ , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte  $2,56 \text{ g cm}^{-3}$  hat einen Schmelzpunkt von  $1340^\circ$  und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z. B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt.

[0086] Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat),  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , existiert in wasserfreier Form (Dichte  $2,534 \text{ g cm}^{-3}$  Schmelzpunkt  $988^\circ$ , auch  $880^\circ$  angegeben) und als Decahydrat (Dichte  $1,815\text{--}1,836 \text{ g cm}^{-3}$  Schmelzpunkt  $94^\circ$  unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle.  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf  $> 200^\circ$  oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat),  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte  $2,33 \text{ g cm}^{-3}$  dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei  $25^\circ$  10,4 beträgt. Durch Kondensation des  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  bzw. des  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  entstehen höhermol. Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Maddrellsches Salz.

[0087] Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet.

[0088] Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat,  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit  $6 \text{ H}_2\text{O}$  kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel  $\text{NaO}[\text{P}(\text{O})(\text{ONa})\text{O}]_n\text{Na}$  mit  $n = 3$ . In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g, bei  $60^\circ$  ca. 20 g, bei  $100^\circ$  rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf  $100^\circ$  entstehen durch Hydrolyse etwa 8% Orthophosphat und 15% Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lsg. durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat,  $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 gew.-%igen Lösung ( $> 23\% \text{ P}_2\text{O}_5$ ,  $25\% \text{ K}_2\text{O}$ ) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:



[0089] Diese sind erfindungsgemäß genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus diesen beiden einsetzbar; auch Mischungen aus Natriumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind erfindungsgemäß einsetzbar.

[0090] Weitere geeignete Gerüststoffe sind Carbonate, Hydrogencarbonate sowie die Salze von Oligocarbonsäuren, zum Beispiel Gluconate, Succinate und insbesondere Citrate. Erfindungsgemäße Schäume, die als Inhaltsstoff b) einen oder mehrere Gerüststoffe aus der Gruppe Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat und Trinatriumcitrat enthalten, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

[0091] Acidifizierungsmittel sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls als Inhaltsstoff b) geeignet. Stoffe aus dieser Gruppe sind beispielsweise Borsäure sowie Alkalimetallhydrogensulfate, Alkalimetalldihydrogenphosphate und andere anorganische Salze einsetzbar. Bevorzugt werden allerdings organische Acidifizierungsmittel verwendet, wobei die Citronensäure ein besonders bevorzugtes Acidifizierungsmittel ist. Einsetzbar sind aber auch insbesondere die anderen festen Mono-, Oligo- und Polycarbonsäuren. Aus dieser Gruppe wiederum bevorzugt sind Weinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure sowie Polyacrylsäure. Organische Sulfonsäuren wie Amidosulfonsäure sind ebenfalls einsetzbar. Kommerziell erhältlich und als Acidifizierungsmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls bevorzugt einsetzbar ist Sokalan® DCS (Warenzeichen der BASF), ein Gemisch aus Bernsteinsäure (max. 31 Gew.-%), Glutarsäure (max. 50 Gew.-%) und Adipinsäure (max. 33 Gew.-%). Besonders bevorzugte erfindungsgemäße.

[0092] Eine weitere mögliche Gruppe von Inhaltsstoffen b) stellen die Chelatkomplexbildner dar. Chelatkomplexbildner sind Stoffe, die mit Metallionen cyclische Verbindungen bilden, wobei ein einzelner Ligand mehr als eine Koordinationsstelle an einem Zentralatom besetzt, d. h. mind. "zweizählig" ist. In diesem Falle werden also normalerweise gestreckte Verh. durch Komplexbildung über ein Ion zu Ringen geschlossen. Die Zahl der gebundenen Liganden hängt von der Koordinationszahl des zentralen Ions ab.

[0093] Gebräuchliche und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Chelatkomplexbildner sind beispielsweise Polyoxycarbonsäuren, Polyaminen, Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) und Nitrilotriessigsäure (NTA). Auch

komplexbildende Polymere, also Polymere, die entweder in der Hauptkette selbst oder seitenständig zu dieser funktionelle Gruppen tragen, die als Liganden wirken können und mit geeigneten Metall-Atomen in der Regel unter Bildung von Chelat-Komplexen reagieren, sind erfindungsgemäß einsetzbar. Die Polymer-gebundenen Liganden der entstehenden Metall-Komplexe können dabei aus nur einem Makromolekül stammen oder aber zu verschiedenen Polymerketten gehören.

[0094] Letzteres führt zur Vernetzung des Materials, sofern die komplexbildenden Polymere nicht bereits zuvor über kovalente Bindungen vernetzt waren.

[0095] Komplexierende Gruppen (Liganden) üblicher komplexbildender Polymere sind Iminodiessigsäure-, Hydroxychinolin-, Thioharnstoff-, Guanidin-, Dithiocarbamat-, Hydroxamsäure-, Amidoxim-, Aminophosphorsäure-, (cycl.) Polyamino-, Mercapto-, 1,3-Dicarbonyl- und Kronenether-Reste mit z. T. sehr spezif. Aktivitäten gegenüber Ionen unterschiedlicher Metalle. Basispolymere vieler auch kommerziell bedeutender komplexbildender Polymere sind Polystyrol, Polyacrylate, Polyacrylnitrile, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyridine und Polyethylenimine. Auch natürliche Polymere wie Cellulose, Stärke od. Chitin sind komplexbildende Polymere. Darüber hinaus können diese durch polymeranaloge Umwandlungen mit weiteren Ligand-Funktionalitäten versehen werden.

[0096] Besonders bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Schäume, die als Inhaltsstoff b) ein oder mehrere Chelatkomplexbildner aus den Gruppen der

(i) Polycarbonsäuren, bei denen die Summe der Carboxyl- und gegebenenfalls Hydroxylgruppen mindestens 5 beträgt,

(ii) stickstoffhaltigen Mono- oder Polycarbonsäuren,

(iii) geminalen Diphosphonsäuren,

(iv) Aminophosphonsäuren,

(v) Phosphonopolycarbonsäuren,

(vi) Cyclodextrine

enthalten.

[0097] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können alle Komplexbildner des Standes der Technik eingesetzt werden. Diese können unterschiedlichen chemischen Gruppen angehören. Vorzugsweise werden einzeln oder im Gemisch miteinander eingesetzt:

a) Polycarbonsäuren, bei denen die Summe der Carboxyl- und gegebenenfalls Hydroxylgruppen mindestens 5 beträgt wie Gluconsäure,

b) stickstoffhaltige Mono- oder Polycarbonsäuren wie Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), N-Hydroxyethyl-ethylendiamintriacessigsäure, Diethylentriaminpentacessigsäure, Hydroxyethyliminodiessigsäure, Nitridodiessigsäure-3-propionsäure, Isoserindiessigsäure, N,N-Di-( $\beta$ -hydroxyethyl)-glycin, N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-glycin, N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-asparaginsäure oder Nitrilotriessigsäure (NTA),

c) geminale Diphosphonsäuren wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), deren höhere Homologe mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen sowie Hydroxy- oder Aminogruppen-haltige Derivate hiervon und 1-Aminoethan-1,1-diphosphonsäure, deren höhere Homologe mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen sowie Hydroxy- oder Aminogruppen-haltige Derivate hiervon,

d) Aminophosphonsäuren wie Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure), Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) oder Nitrilotri(methylenphosphonsäure),

e) Phosphonopolycarbonsäuren wie 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure sowie

f) Cyclodextrine.

[0098] Als Polycarbonsäuren a) werden im Rahmen dieser Patentanmeldung Carbonsäuren auch Monocarbonsäuren verstanden, bei denen die Summe aus Carboxyl- und den im Molekül enthaltenen Hydroxylgruppen mindestens 5 beträgt. Komplexbildner aus der Gruppe der stickstoffhaltigen Polycarbonsäuren, insbesondere EDTA, sind bevorzugt. Bei den erfindungsgemäß erforderlichen alkalischen pH-Werten der Behandlungslösungen liegen diese Komplexbildner zumindest teilweise als Anionen vor. Es ist unwesentlich, ob sie in Form der Säuren oder in Form von Salzen eingebracht werden. Im Falle des Einsatzes als Salze sind Alkali-, Ammonium- oder Alkylammoniumsalze, insbesondere Natriumsalze, bevorzugt.

[0099] Bei den belagsinhibierenden Polymeren als Inhaltsstoff b) sind insbesondere ein oder mehrere belagsinhibierende Polymere aus der Gruppe der kationischen Homo- oder Copolymere, insbesondere Hydroxypropyltrimethylammonium-Guar; Copolymere von Aminoethylmethacrylat und Acrylamid, Copolymere von Dimethyldiallylammoniumchlorid und Acrylamid, Polymere mit Imino-Gruppen, Polymere, die als Monomereinheiten quaternisierte Ammoniumalkylmethacrylatgruppen aufweisen, kationische Polymerisate von Monomeren wie Trialkylammoniumalkyl(meth)acrylat bzw. -acrylamid; Dialkyldiallyldiammoniumsalze; polymeranaloge Umsetzungsprodukten von Ethern oder Estern von Polysacchariden mit Ammoniumseitengruppen, insbesondere Guar-, Cellulose- und Stärkederivate; Polyaddukte von Ethylenoxid mit Ammoniumgruppen; quaternäre Ethyleniminpolymere und Polyester und Polyamide mit quaternären Seitengruppen bevorzugt.

[0100] Einen weiteren bevorzugten Inhaltsstoff b) stellen bestimmte Sulfonsäuregruppen-haltige Copolymere dar. So sind auch Schäume bevorzugt, die als Inhaltsstoff b) ein oder mehrere Copolymere aus

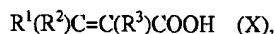
i) ungesättigten Carbonsäuren

ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren

iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren

enthalten, bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung.

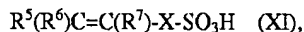
[0101] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind ungesättigte Carbonsäuren der Formel X als Monomer bevorzugt,



in der  $R^1$  bis  $R^3$  unabhängig voneinander für -H -CH<sub>3</sub>, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH<sub>2</sub>, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR<sup>4</sup> steht, wobei R<sup>4</sup> ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

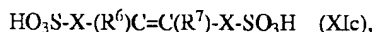
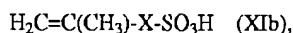
[0102] Unter den ungesättigten Carbonsäuren, die sich durch die Formel I beschreiben lassen, sind insbesondere Acrylsäure ( $R^1 = R^2 = R^3 = H$ ), Methacrylsäure ( $R^1 = R^2 = H$ ;  $R^3 = CH_3$ ) und/oder Maleinsäure ( $R^1 = COOH$ ;  $R^2 = R^3 = H$ ) bevorzugt.

[0103] Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel XI bevorzugt,



in der  $R^5$  bis  $R^7$  unabhängig voneinander für -H -CH<sub>3</sub>, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH<sub>2</sub>, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR<sup>4</sup> steht, wobei R<sup>4</sup> ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- und -C(O)-NH-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-.

[0104] Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln XIa, XIb und/oder XIc,



in denen  $R^5$  und  $R^7$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -H, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NH-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- und -C(O)-NH-CH(CH<sub>2</sub>OH<sub>3</sub>)-.

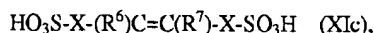
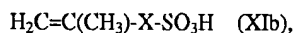
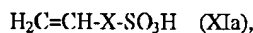
[0105] Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-1-propansulfonsäure ( $X = -C(O)NH-CH(CH_2OH_3)$  in Formel XIa), 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure ( $X = -C(O)NH-C(CH_3)_2$  in Formel XIa), 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure ( $X = -C(O)NH-CH(CH_3)CH_2-$  in Formel XIa), 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure ( $X = -C(O)NH-CH(CH_3)CH_2-$  in Formel XIb), 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure ( $X = -C(O)NH-CH_2CH(OH)CH_2-$  in Formel XIb), Allylsulfonsäure ( $X = CH_2$  in Formel XIa), Methallylsulfonsäure ( $X = -C(O)NH-CH_2CH(OH)CH_2-$  in Formel XIb), Allyloxybenzolsulfonsäure ( $X = -CH_2-O-C_6H_4-$  in Formel XIa), Methallyloxybenzolsulfonsäure ( $X = -CH_2-O-C_6H_4-$  in Formel XIb), 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure ( $X = CH_2$  in Formel XIb), Styrolsulfonsäure ( $X = C_6H_4$  in Formel XIa), Vinylsulfonsäure ( $X$  nicht vorhanden in Formel XIa), 3-Sulfopropylacrylat ( $X = -C(O)NII-CH_2OII_2CH_2-$  in Formel XIa), 3-Sulfopropylmethacrylat ( $X = -C(O)NH-CH_2CH_2CH_2-$  in Formel XIb), Sulfomethacrylamid ( $X = -C(O)NH-$  in Formel XIb), Sulfomethylmethacrylamid ( $X = -C(O)NH-CH_2-$  in Formel XIb) sowie wasserlösliche Salze der genannten Säuren.

[0106] Als weitere ionische oder nichtionogene Monomere kommen insbesondere ethylenisch ungesättigte Verbindungen in Betracht. Vorzugsweise beträgt der Gehalt der erfindungsgemäß eingesetzten Polymere an Monomeren der Gruppe iii) weniger als 20 Gew.-%, bezogen auf das Polymer. Besonders bevorzugte Polymere bestehen lediglich aus Monomeren der Gruppen i) und ii).

[0107] Insbesondere bevorzugte Schäume enthalten als Inhaltsstoff b) ein oder mehrere Copolymere aus

i) einer oder mehrerer ungesättigter Carbonsäuren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure

ii) einem oder mehreren Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren der Formeln XIa, XIb und/oder XIc:



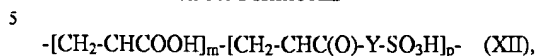
in der  $R^6$  und  $R^7$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus -H, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- mit n = 0 bis 4, -COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>- mit k = 1 bis 6, -C(O)-NII-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- und -C(O)-NII-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-,

iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren.

[0108] Die Copolymere können die Monomere aus den Gruppen i) und ii) sowie gegebenenfalls iii) in variierenden Mengen enthalten, wobei sämtliche Vertreter aus der Gruppe i) mit sämtlichen Vertretern aus der Gruppe ii) und sämtli-

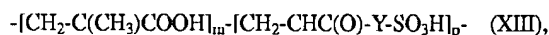
chen Vertretern aus der Gruppe iii) kombiniert werden können. Besonders bevorzugte Polymere weisen bestimmte Struktureinheiten auf, die nachfolgend beschrieben werden.

[0109] So ist beispielsweise ein erfindungsgemäßer Schaum bevorzugt, der ein oder mehrere Copolymere enthält, die Struktureinheiten der Formel XII



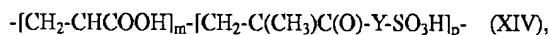
enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4, für  $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ , für  $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  oder  $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$  steht, bevorzugt sind.

[0110] Diese Polymere werden durch Copolymerisation von Acrylsäure mit einem Sulfonsäuregruppen-haltigen Acrylsäurederivat hergestellt. Copolymerisiert man das Sulfonsäuregruppen-haltige Acrylsäurederivat mit Methacrylsäure, gelangt man zu einem anderen Polymer, dessen Verwendung als Inhaltsstoff b) der erfindungsgemäßen Schäume ebenfalls bevorzugt und dadurch gekennzeichnet ist, daß ein oder mehrere Copolymere verwendet werden, die Struktureinheiten der Formel XIII

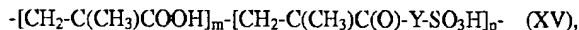


20 enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4, für  $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ , für  $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  oder  $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$  steht, bevorzugt sind.

[0111] Völlig analog lassen sich Acrylsäure und/oder Methacrylsäure auch mit Sulfonsäuregruppen-haltigen Methacrylsäurederivaten copolymerisieren, wodurch die Struktureinheiten im Molekül verändert werden. So sind erfindungsgemäße Schäume bevorzugt, die als Inhaltsstoff b) ein oder mehrere Copolymere mit Struktureinheiten der Formel XIV

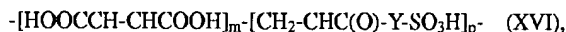


30 enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4, für  $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ , für  $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  oder  $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$  steht, bevorzugt sind, ebenfalls eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, genau wie auch Schäume bevorzugt sind, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie als Inhaltsstoff b) ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formel XV

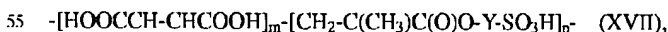


40 aufweisen, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4, für  $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ , für  $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  oder  $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$  steht, bevorzugt sind.

[0112] Anstelle von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure bzw. in Ergänzung hierzu kann auch Maleinsäure als besonders bevorzugtes Monomer aus der Gruppe i) eingesetzt werden. Man gelangt auf diese Weise zu erfindungsgemäß bevorzugten Copolymeren, die Struktureinheiten der Formel XVI



50 enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4, für  $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ , für  $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  oder  $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$  steht, und zu Schäumen, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie als Inhaltsstoff b) ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formel XVII



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4, für  $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ , für  $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$  oder  $-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$  steht, bevorzugt sind.

[0113] In den Polymeren können die Sulfonsäuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen, d. h. daß das acide Wasserstoffatom der Sulfonsäuregruppe in einigen oder allen Sulfonsäuregruppen gegen Metallionen, vorzugsweise Alkalimetallionen und insbesondere gegen Natriumionen, ausgetauscht sein kann. Entsprechende feste Schäume, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Sulfonsäuregruppen im Copolymer teil- oder vollneutralisiert vorliegen, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

[0114] Die Monomerenverteilung in den erfindungsgemäß bevorzugt als Inhaltsstoff b) eingesetzten Copolymeren beträgt bei Copolymeren, die nur Monomere aus den Gruppen i) und ii) enthalten, vorzugsweise jeweils 5 bis 95 Gew.-% i) bzw. ii), besonders bevorzugt 50 bis 90 Gew.-% Monomer aus der Gruppe i) und 10 bis 50 Gew.-% Monomer aus der

Gruppe ii), jeweils bezogen auf das Polymer.

[0115] Bei Terpolymeren sind solche besonders bevorzugt, die 20 bis 85 Gew.-% Monomer aus der Gruppe i), 10 bis 60 Gew.-% Monomer aus der Gruppe ii) sowie 5 bis 30 Gew.-% Monomer aus der Gruppe iii) enthalten.

[0116] Die Molmasse der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Polymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte Schäume sind dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymere Molmassen von 2000 bis 200 000 g mol<sup>-1</sup>, vorzugsweise von 4000 bis 25 000 g mol<sup>-1</sup> und insbesondere von 5000 bis 15 000 g mol<sup>-1</sup> aufweisen.

[0117] Eine weitere Klasse von Stoffen, die sich als Inhaltsstoff b) in den erfindungsgemäßen festen Schäumen eignet, sind nichtionische Tenside. Hier sind erfindungsgemäße Schäume bevorzugt, die als Inhaltsstoff b) 12,5 bis 55 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 17,5 bis 45 Gew.-% und insbesondere 20 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer nichtionischer Tenside enthalten.

[0118] In besonders bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung enthält der erfindungsgemäße Schaum als Inhaltsstoff b) nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole. Als solche nichtionischen Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z. B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C<sub>12-14</sub>-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C<sub>9-11</sub>-Alkohol mit 7 EO, C<sub>13-15</sub>-Alkohols mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C<sub>12-18</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C<sub>12-14</sub>-Alkohol mit 3 EO und C<sub>12-18</sub>-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

[0119] Als weitere nichtionischen Tenside können vorzugsweise propoxylierte und/oder butoxylierte Niotenside eingesetzt werden, wobei den gemischt alkoxylierten, vorteilhafterweise propoxylierten und ethoxylierten Niotensiden, besondere Bedeutung zukommt. Auch bei diesen Niotensiden beträgt die C-Kettenlänge im Alkylrest vorzugsweise 8 bis 18 C-Atome, wobei C<sub>9-11</sub>-Alkylresten, C<sub>12-13</sub>-Alkylresten sowie C<sub>16-18</sub>-Alkylresten besondere Bedeutung zukommt. Dabei sind insbesondere Niotenside bevorzugt, welche aus C<sub>9-11</sub>- oder C<sub>12-13</sub>-Oxoalkoholen gewonnen wurden. Bei den bevorzugten Niotensiden werden durchschnittlich 1 bis 20 Mol Alkylenoxid (AO) pro Mol Alkohol eingesetzt, wobei AO für die Summe aus EO und PO steht. Besonders bevorzugte Niotenside dieser Gruppe enthalten 1 bis 5 Mol PO und 5 bis 15 Mol EO. Ein besonders bevorzugter Vertreter dieser Gruppe ist ein mit 2 PO und 15 EO alkoxylierter C<sub>12-20</sub>-Oxoalkohol, der unter dem Handelsnamen Plurafac® LF 300 (BASF) erhältlich ist.

[0120] Anstelle von PO-Gruppen oder in Ergänzung hierzu können bevorzugte Niotenside auch Butylenoxidgruppen aufweisen. Hier sind die vorstehend genannten Alkyreste, insbesondere die Oxoalkoholreste, wiederum bevorzugt. Die Zahl der BO-Gruppen beträgt in bevorzugten Niotensiden 1, 2, 3, 4 oder 5, wobei die Gesamtzahl an Alkylenoxidgruppen vorzugsweise im Bereich von 10 bis 25 liegt. Ein besonders bevorzugter Vertreter dieser Gruppe ist unter dem Handelsnamen Plurafac® LF 221 (BASF) erhältlich und läßt sich durch die Formel C<sub>13-15</sub>-O-(EO)<sub>9-10</sub>(BO)<sub>1-2</sub> beschreiben.

[0121] Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)<sub>x</sub> eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1, 2 bis 1, 4.

[0122] Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester.

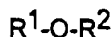
[0123] Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

[0124] Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (XVIII),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R<sup>1</sup> für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

[0125] Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (XIX),



5



(XIX)

in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R<sup>1</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R<sup>2</sup> für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C<sub>14</sub>-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[0126] [Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

[0127] Es ist bei den erfindungsgemäßen Schäumen besonders bevorzugt, daß sie ein nichtionisches Tensid enthalten, das einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweist. Hier sind Schäume bevorzugt, die nichtionische(s) Tensid(e) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20°C, vorzugsweise oberhalb von 25°C, besonders bevorzugt zwischen 25 und 60°C und insbesondere zwischen 26,6 und 43,3°C, in Mengen von 10 bis 55 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 20 bis 45 und insbesondere von 25 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

[0128] Geeignete nichtionische Tenside, die Schmelz- bzw. Erweichungspunkte im genannten Temperaturbereich aufweisen, sind beispielsweise schwachschäumende nichtionische Tenside, die bei Raumtemperatur fest oder hochviskos sein können. Werden bei Raumtemperaturhochviskose Niotenside eingesetzt, so ist bevorzugt, daß diese eine Viskosität oberhalb von 20 Pa · s, vorzugsweise oberhalb von 35 Pa · s und insbesondere oberhalb 40 Pa · s aufweisen. Auch Niotenside, die bei Raumtemperatur wachsartige Konsistenz besitzen, sind bevorzugt.

[0129] Bevorzugt als bei Raumtemperatur feste einzusetzende Niotenside stammen aus den Gruppen der alkoxylierten Niotenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen (PO/EO/PO)-Tenside. Solche (PO/EO/PO)-Niotenside zeichnen sich darüber hinaus durch gute Schaumkontrolle aus.

[0130] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das nichtionische Tensid mit einem Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur ein ethoxyliertes Niotensid, das aus der Reaktion von einem Monohydroxyalkanol oder Alkylphenol mit 6 bis 20 C-Atomen mit vorzugsweise mindestens 12 Mol, besonders bevorzugt mindestens 15 Mol, insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol bzw. Alkylphenol hervorgegangen ist. Entsprechende Schäume, die dadurch gekennzeichnet sind, daß das/die Niotensid(e) ethoxylierte(s) Niotensid(e) ist/sind, das/die aus C<sub>6-20</sub>-Monohydroxyalkanolen oder C<sub>6-20</sub>-Alkylphenolen oder C<sub>16-20</sub>-Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurde(n), sind demnach bevorzugt.

[0131] Ein besonders bevorzugtes bei Raumtemperatur festes, einzusetzendes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C<sub>16-20</sub>-Alkohol), vorzugsweise einem C<sub>18</sub>-Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten "narrow range ethoxylates" (siehe oben) besonders bevorzugt.

[0132] Das bei Raumtemperatur feste Niotensid besitzt vorzugsweise zusätzlich Propylenoxideinheiten im Molekül. Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids aus. Teilchenförmige maschinelle Geschirrspülmittel, die ethoxylierte und propoxylierte Niotenside enthalten, bei denen die Propylenoxideinheiten im Molekül bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids ausmachen, sind bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanole oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-Polyoxypropylen Blockcopolymerseinheiten aufweisen. Der Alkohol- bzw. Alkylphenolteil solcher Niotensidmoleküle macht dabei vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% der gesamten Molmasse solcher Niotenside aus.

[0133] Weitere besonders bevorzugt einzusetzende Niotenside mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur enthalten 40 bis 70% eines Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen-Blockpolymerblends, der 75 Gew.-% eines umgekehrten Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen mit 17 Mol Ethylenoxid und 44 Mol Propylenoxid und 25 Gew.-% eines Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen, initiiert mit Trimethylolpropan und enthaltend 24 Mol Ethylenoxid und 99 Mol Propylenoxid pro Mol Trimethylolpropan.

[0134] Nichtionische Tenside, die mit besonderem Vorzug eingesetzt werden können, sind beispielsweise unter dem Namen Poly Tergent® SLF-18 von der Firma Olin Chemicals erhältlich.

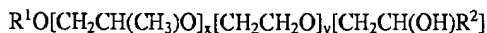
[0135] Ein weiter bevorzugtes Tensid läßt sich durch die Formel



beschreiben, in der R<sup>1</sup> für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R<sup>2</sup> einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlen-



stoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 und y für einen Wert von mindestens 15 steht. Teilchenförmige maschinelle Geschirrspülmittel, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie nichtionische Tenside der Formel



5

enthalten, in der  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht,  $R^2$  einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 und y für einen Wert von mindestens 15 steht, sind daher bevorzugt.

10

[0136] Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



15

in der  $R^1$  und  $R^2$  für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen,  $R^3$  für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert  $x \geq 2$  ist, kann jedes  $R^3$  in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein.  $R^1$  und  $R^2$  sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest  $R^3$  sind H,  $-CH_3$  oder  $-CH_2CH_3$  besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

20

[0137] Wie vorstehend beschrieben, kann jedes  $R^3$  in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein, falls  $x \geq 2$  ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest  $R^3$  ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ( $R^3 = H$ ) oder Propylenoxid- ( $R^3 = CH_3$ ) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergesetzt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x-Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

25

[0138] Insbesondere bevorzugte endgruppenverschlossene Poly(oxyalkylierte) Alkohole der obenstehenden Formel weisen Werte von k = 1 und j = 1 auf, so daß sich die vorstehende Formel zu

30



35

vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste  $R^1$  und  $R^2$  9 bis 14 C-Atome aufweisen,  $R^3$  für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

[0139] Zusammenfassend sind Schäume bevorzugt, die als Inhaltsstoff b) endgruppenverschlossene Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel

40



enthalten, in der  $R^1$  und  $R^2$  für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen,  $R^3$  für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen, wobei Tenside des Typs

45



50

in denen x für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18 steht, besonders bevorzugt sind.

[0140] Mit besonderem Vorzug werden Mischungen unterschiedlicher Niotenside in den erfindungsgemäßen Schäumen eingesetzt. Besonders bevorzugt sind hierbei als Inhaltsstoff b) Mischungen von

55

- a) nichtionischen Tensiden aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole,
- b) nichtionische Tensiden aus der Gruppe der hydroxylgruppenhaltigen alkoxylierten Alkohole ("Hydroxymischether").

[0141] Die nichtionischen Tenside aus der Gruppe a) wurden bereits weiter oben ausführlich beschrieben, wobei sich besonders  $C_{12-14}$ -Fettalkohole mit 5 EO und 4 PO und  $C_{12-18}$ -Fettalkohole mit durchschnittlich 9 EO als herausragend erwiesen haben. Mit ähnlichem Vorzug sind auch endgruppenverschlossene Niotenside, insbesondere  $C_{12-18}$ -Fettalkohol-9 EO-Butylether, einsetzbar.

60

[0142] Tenside aus der Gruppe b) zeigen z. B. herausragende Klarspüleeffekte und mindern die Spannungsrißkorrosion an Kunststoffen. Weiterhin besitzen sie die vorteilhafte Eigenschaft, daß ihr Netzverhalten über den gesamten üblichen Temperaturbereich hinweg konstant ist. Besonders bevorzugt sind die Tenside aus der Gruppe b) hydroxylgruppenhaltige alkoxylierte Alkohole.

65

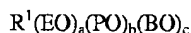
[0143] Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung als nichtionische Tenside auch endgruppenverschlos-

sene Tenside sowie Niotenside mit Butyloxygruppen einsetzbar. Zur ersten Gruppe gehören dabei insbesondere Vertreter der Formel



- in der  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen,  $R^2$  für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen, welcher optional mit 1, 2, 3, 4 oder 5 Hydroxygruppen sowie optional mit weiteren Ethergruppen substituiert ist,  $R^3$  für -H oder Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl oder tert-Butyl steht und x Werte zwischen 1 und 40 annehmen kann.  $R^2$  kann optional alkoxyliert sein, wobei die Alkoxygruppe vorzugsweise ausgewählt ist aus Ethoxy-, Propoxy-, Butyloxygruppen und deren Mischungen. [0144] Bevorzugt sind hierbei Tenside der vorstehend genannten Formel, in denen  $R^1$  für einen  $C_{9-11}$ - oder  $C_{11-15}$ -Alkylrest steht,  $R^3 = H$  ist und x einen Wert von 8 bis 15 annimmt, während  $R^2$  vorzugsweise für einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest steht. Besonders bevorzugte Tenside fassen sich durch die Formeln  $C_{9-11}(EO)_8-C(CH_3)_2CH_2CH_3$ ,  $C_{11-15}(EO)_{15}(PO)_6-C_{12-14}$ ,  $C_{9-11}(EO)_8(CH_2)_4CH_3$  beschreiben.

[0145] Geeignet sind weiterhin gemischtalkoxylierte Tenside, wobei solche bevorzugt sind, die Butyloxygruppen aufweisen. Solche Tenside lassen sich durch die Formel



- beschreiben, in der  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30, vorzugsweise 6 bis 20 C-Atomen, a für Werte zwischen 2 und 30, b für Werte zwischen 0 und 30 und c für Werte zwischen 1 und 30, vorzugsweise zwischen 1 und 20, steht.

- [0146] Alternativ können die EO- und PO-Gruppen in der vorstehenden Formel auch vertauscht sein, so daß Tenside der allgemeinen Formel



- in der  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30, vorzugsweise 6 bis 20 C-Atomen, a für Werte zwischen 2 und 30, b für Werte zwischen 0 und 30 und c für Werte zwischen 1 und 30, vorzugsweise zwischen 1 und 20, steht, ebenfalls mit Vorzug einsetzbar sind.

- [0147] Besonders bevorzugte Vertreter aus dieser Gruppe von Tensiden lassen sich durch die Formeln  $C_{9-11}(PO)_3(EO)_{13}(BO)_{15}$ ,  $C_{9-11}(PO)_3(EO)_{13}(BO)_6$ ,  $C_{9-11}(PO)_3(EO)_{13}(BO)_3$ ,  $C_{9-11}(EO)_{13}(BO)_6$ ,  $C_{9-11}(EO)_{13}(BO)_3$ ,  $C_{9-11}(PO)(EO)_{13}(BO)_3$ ,  $C_{9-11}(EO)_8(BO)_3$ ,  $C_{9-11}(EO)_8(BO)_2$ ,  $C_{12-15}(EO)_7(BO)_2$ ,  $C_{9-11}(EO)_8(BO)_2$ ,  $C_{9-11}(EO)_8(BO)$  beschreiben. Ein besonders bevorzugtes Tensid der Formeln  $C_{13-15}(EO)_{9-10}(BO)_{12}$  ist kommerziell unter den Namen Plurafac® LF 221 erhältlich. Ein weiteres besonders bevorzugtes Tensid mit 10 EO und 2 BO ist unter dem Handelsnamen Genapol® 25 EB 102 verfügbar. Mit Vorzug einsetzbar ist auch ein Tensid der Formel  $C_{12-13}(EO)_{10}(BO)_2$ .

- [0148] Neben den vorstehend genannten Inhaltsstoffen a) (wasserlösliches Polymer) und b) (Stoff aus der Gruppe der Gerüststoffe, Acidifizierungsmittel, Chelatkomplexbildner, belagsinhibierenden Polymere oder nichtionischen Tenside) können die erfindungsgemäßen festen Schäume auch weitere Hilfs- und/oder Füllstoffe enthalten. In bevorzugten erfindungsgemäßen Schäumen stammen diese aus den Gruppen der Farb- und Duftstoffe, Stellmittel, Bindemittel, Feuchthaltemittel und/oder Salze.

- [0149] Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäßen Mittel zu verbessern, können sie ganz oder teilweise mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber den behandelten Substraten wie beispielsweise Geschirrtellen, um diese nicht anzufärben.

- [0150] Bei der Wahl des Färbemittels muß beachtet werden, daß die Färbemittel keine zu starke Affinität gegenüber den Oberflächen aufweisen. Gleichzeitig ist auch bei der Wahl geeigneter Färbemittel zu berücksichtigen, daß Färbemittel unterschiedliche Stabilitäten gegenüber der Oxidation aufweisen. Im allgemeinen gilt, daß wasserunlösliche Färbemittel gegen Oxidation stabiler sind als wasserlösliche Färbemittel. Abhängig von der Löslichkeit und damit auch von der Oxidationsempfindlichkeit variiert die Konzentration des Färbemittels in den Reinigungsmitteln. Bei gut wasserlöslichen Färbemitteln, z. B. Basacid® Grün oder Sandolan® Blau, werden typischerweise Färbemittel-Konzentrationen im Bereich von einigen  $10^{-2}$  bis  $10^{-3}$  Gew.-% gewählt. Bei den auf Grund ihrer Brillanz insbesondere bevorzugten, allerdings weniger gut wasserlöslichen Pigmentfarbstoffen, z. B. den Pigmosol®-Farbstoffen, liegt die geeignete Konzentration des Färbemittels in Wasch- oder Reinigungsmitteln dagegen typischerweise bei einigen  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  Gew.-%.

- [0151] Duftstoffe werden den erfindungsgemäßen Mitteln zugesetzt, um den ästhetischen Eindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Leistung des Produkts ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z. B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z. B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutylrat, p-tert-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzyl-carbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenyl-glycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z. B. die linearen Alkanale mit 8–18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z. B. die Jonone,  $\alpha$ -Isomethylnonon und Methyl-cedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende

Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z. B. Pinc-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

[0152] Üblicherweise liegt der Gehalt der erfindungsgemäßen Schäume an Duftstoffen bis zu 2 Gew.-% der gesamten Formulierung. Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Mittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die die Haftung des Parfüms auf der Wäsche oder an anderen behandelten Substraten verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

[0153] Binde- und Feuchthaltemittel können ebenfalls als Inhaltsstoff c) Bestandteil der erfindungsgemäßen Schäume sein. Hier liegen die Gehalte üblicherweise bei Mengen zwischen 0,5 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,75 und 7,5 Gew.-% und insbesondere zwischen 1 und 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf den gesamten festen Schaum.

[0154] Als Salze kommen insbesondere leicht lösliche Salze in Betracht. Besonders bevorzugte Salze weisen Löslichkeiten oberhalb von 200 Gramm Salz in einem Liter deionisierten Wasser von 20°C auf. Als solche bevorzugten Salze zur Einarbeitung in die erfindungsgemäßen Schäume eignen sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine ganze Reihe von Verbindungen. Es ist dabei bevorzugt, wenn die Salze noch höhere Löslichkeiten aufweisen, so daß Salze bevorzugt sind, die eine Löslichkeit von mehr als 250 g pro Liter Wasser bei 20°C, vorzugsweise von mehr als 300 g pro Liter Wasser bei 20°C und insbesondere von mehr als 350 g pro Liter Wasser bei 20°C aufweisen.

[0155] Es ist erfindungsgemäß möglich, die festen Schäume als Teil eines Wasch- oder Reinigungsmittels zu konfektionieren und sie dann mit weiteren Bestandteilen zu einem fertigen Wasch- oder Reinigungsmittel zu verbinden. Hierbei bieten sich insbesondere Wasch- oder Reinigungsmittelformkörper an, d. h. Waschmitteltabletten, Reinigungsmitteltabletten oder spezielle Angebotsformen wie Bleichmitteltabletten oder Fleckensalzttabletten. Hierbei können herkömmliche, d. h. mittels Preßtechnologie hergestellte Tabletten mit erfindungsgemäßen festen Schäumen verbunden werden, die dann eine auch optisch differenzierte Formkörperphase darstellen.

[0156] Selbstverständlich ist es auch möglich, die erfindungsgemäßen festen Schäume so zu formulieren, daß sie für sich allein ein fertiges Wasch- oder Reinigungsmittel darstellen. Hierzu werden als Inhaltsstoff c) die Inhaltsstoffe ausgewählt, die wichtige Funktionen im Wasch- oder Reinigungsprozeß übernehmen, also vornehmlich Tenside aus anderen Tensidklassen (insbesondere anionische und/oder kationische Tenside), Cobuilder, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, optische Aufheller, Silberschutzmittel, usw., welche nachfolgend kurz beschrieben werden.

[0157] Als organische Cobuilder können in den Schäumen insbesondere Polycarboxylate/Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

[0158] Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70 000 g/mol.

[0159] Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen  $M_w$  der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

[0160] Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20 000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzketigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10 000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

[0161] Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70 000 g/mol, vorzugsweise 20 000 bis 50 000 g/mol und insbesondere 30 000 bis 40 000 g/mol.

[0162] Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

[0163] Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

[0164] Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

[0165] Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

[0166] Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, die neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

[0167] Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyol-

- carbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polycarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.
- [0168] Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500 000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist.
- 10 Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30 000 g/mol.
- [0169] Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid. Ein an C<sub>6</sub> des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.
- [0170] Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.
- [0171] Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.
- 25 [0172] Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylenetriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.
- 35 [0173] Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.
- [0174] Als anionische Tenside können als Inhaltsstoff c) der erfindungsgemäßen Schäume beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt werden. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C<sub>9-13</sub>-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C<sub>12-18</sub>-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C<sub>12-18</sub>-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von  $\alpha$ -Sulfosäuren (Estersulfonate), z. B. die  $\alpha$ -sulfonierten Methylster der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.
- 45 [0175] Weitere geeignete Anionenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.
- [0176] Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>-Oxoalkohole und diejenigen Halbestere sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylsulfate und C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylsulfate sowie C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Anionenside.
- 55 [0177] Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C<sub>7-21</sub>-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C<sub>9-11</sub>-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C<sub>12-18</sub>-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.
- [0178] Weitere geeignete Anionenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuc-

ciate enthalten C<sub>8-18</sub>-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbersteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

[0179] Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z. B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

[0180] Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

[0181] Neben den genannten Bestandteilen können die erfindungsgemäßen Schäume weitere in Wasch- und Reinigungsmitteln übliche Inhaltsstoffe aus der Gruppe der Bleichmittel, Bleichaktivatoren, optischen Aufheller, Enzyme, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren enthalten.

[0182] Zur Entfaltung der gewünschten Bleichleistung können die Schäume der vorliegenden Erfindung Bleichmittel enthalten. Hierbei haben sich insbesondere die gebräuchlichen Bleichmittel aus der Gruppe Natriumperborat-Monohydrat, Natriumperborat-Tetrahydrat und Natriumpercarbonat bewährt, wobei letzteres deutlich bevorzugt ist.

[0183] "Natriumpercarbonat" ist eine in unspezifischer Weise verwendete Bezeichnung für Natriumcarbonat-Peroxyhydrate, welche streng genommen keine "Percarbonate" (also Salze der Perkohlensäure) sondern Wasserstoffperoxid-Addukte an Natriumcarbonat sind. Die Handelsware hat die durchschnittliche Zusammensetzung  $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$  und ist damit kein Peroxycarbonat. Natriumpercarbonat bildet ein weißes, wasserlösliches Pulver der Dichte  $2,14\text{ g cm}^{-3}$ , das leicht in Natriumcarbonat und bleichend bzw. oxidierend wirkenden Sauerstoff zerfällt.

[0184] Natriumcarbonatperoxyhydrat wurde erstmals 1899 durch Fällung mit Ethanol aus einer Lösung von Natriumcarbonat in Wasserstoffperoxid erhalten, aber irrtümlich als Peroxycarbonat angesehen. Erst 1909 wurde die Verbindung als Wasserstoffperoxid-Anlagerungsverbindung erkannt, dennoch hat die historische Bezeichnung "Natriumpercarbonat" sich in der Praxis durchgesetzt.

[0185] Die industrielle Herstellung von Natriumpercarbonat wird überwiegend durch Fällung aus wässriger Lösung (sogenanntes Naßverfahren) hergestellt. Hierbei werden wässrige Lösungen von Natriumcarbonat und Wasserstoffperoxid vereinigt und das Natriumpercarbonat durch Aussalzmittel (überwiegend Natriumchlorid), Kristallisierungsmittel (beispielsweise Polyphosphate, Polyacrylate) und Stabilisatoren (beispielsweise  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen) gefällt. Das ausgefallene Salz, das noch 5 bis 12 Gew.-% Mutterlauge enthält, wird anschließend abzentrifugiert und in Fließbett-Trocknern bei 90°C getrocknet. Das Schüttgewicht des Fertigprodukts kann je nach Herstellungsprozeß zwischen 800 und 1200 g/l schwanken. In der Regel wird das Percarbonat durch ein zusätzliches Coating stabilisiert. Coatingverfahren und Stoffe, die zur Beschichtung eingesetzt werden, sind in der Patentliteratur breit beschrieben. Grundsätzlich können erfindungsgemäß alle handelsüblichen Percarbonattypen eingesetzt werden, wie sie beispielsweise von den Firmen Solvay Interco, Degussa, Kemira oder Akzo angeboten werden.

[0186] Bei den eingesetzten Bleichmitteln ist der Gehalt der Schäume an diesen Stoffen vom Einsatzzweck abhängig. Während übliche Universalwaschmittel zwischen 5 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 7,5 und 25 Gew.-% und insbesondere zwischen 12,5 und 22,5 Gew.-% Bleichmittel enthalten, liegen die Gehalte bei Bleichmittel- oder Bleichboosterzubereitungsformen zwischen 15 und 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 22,5 und 45 Gew.-% und insbesondere zwischen 30 und 40 Gew.-%.

[0187] Zusätzlich zu den eingesetzten Bleichmitteln können die erfindungsgemäßen Schäume Bleichaktivator(en) enthalten, was im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt ist. Bleichaktivatoren werden in Wasch- und Reinigungsmitteln eingearbeitet, um beim Waschen bei Temperaturen von 60°C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxycarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkyldiamine, insbesondere Tetraacetylthyldiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADH1), acylierte Glykolluride, insbesondere Tetraacetyl-glykolluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

[0188] Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Formkörper eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Aminokomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

[0189] Wenn die erfindungsgemäßen Schäume Bleichaktivatoren enthalten, enthalten sie, jeweils bezogen auf den gesamten Schaum, zwischen 0,5 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1 und 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 2 und 15 Gew.-% eines oder mehrerer Bleichaktivatoren oder Bleichkatalysatoren. Je nach Verwendungszweck der hergestellten Schäume können diese Mengen variieren. So sind in typischen Universalwaschmitteln Bleichaktivator-Gehalte zwischen 0,5 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-% und insbesondere zwischen 4 und 6 Gew.-% üblich, während Bleichmittelzubereitungen durchaus höhere Gehalte, beispielsweise zwischen 5 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 7,5 und 25 Gew.-% und insbesondere zwischen 10 und 20 Gew.-% aufweisen können. Der Fachmann ist dabei in seiner Formulierungsfreiheit nicht eingeschränkt und kann auf diese Weise stärker oder schwächer bleichende

Waschmittel, Reinigungsmittel oder Bleichmittelzubereitungen herstellen, indem er die Gehalte an Bleichaktivator und Bleichmittel variiert.

[0190] Ein besonders bevorzugt verwendeter Bleichaktivator ist das N,N,N',N'-Tetraacetylenhydridendiamin, das in Wasch- und Reinigungsmitteln breite Verwendung findet. Dementsprechend sind bevorzugte Schäume dadurch gekennzeichnet, daß als Bleichaktivator Tetraacetylenhydridendiamin in den oben genannten Mengen eingesetzt wird.

[0191] Die Schäume können optische Aufheller vom Typ der Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z. B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)silben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilino-Gruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z. B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfo-2-phenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfo-2-phenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfo-2-phenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden. Die optischen Aufheller werden in den erfindungsgemäßen Schäumen als Inhaltsstoff c) in Konzentrationen zwischen 0,01 und 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,05 und 0,5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,1 und 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf den gesamten Schaum, eingesetzt.

[0192] Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. andere Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen in der Wäsche zur Entfernung von Verfleckungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen und Vergrauungen bei. Cellulasen und andere Glykosylhydrolasen können darüber hinaus durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen. Zur Bleiche bzw. zur Hemmung der Farbübertragung können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Coprinus cinereus* und *Humicola insolens* sowie aus deren gentechnisch modifizierten Varianten gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere alpha-Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich verschiedene Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

[0193] Die Enzyme können an Trägerstoffe adsorbiert oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis etwa 4,5 Gew.-% betragen.

[0194] Zusätzlich können die Schäume als Inhaltsstoff c) auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen (sogenannte soil repellents). Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese Öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten Öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolteterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

[0195] Weiter bevorzugte Schäume dadurch gekennzeichnet, daß sie als Inhaltsstoff c) Silberschutzmittel aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe, besonders bevorzugt Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol, in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 4 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Schaums, enthalten.

[0196] Die genannten Korrosionsinhibitoren können zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine enthalten sein, wobei im Bereich des maschinellen Geschirrspülens Silberschutzmittel eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik. Allgemein können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Man findet in Reinigerformulierungen darüberhinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden besonders Sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(amin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

[0197] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Herstellverfahren für die erfindungsgemäßen Schäume. Dieses Verfahren zur Herstellung von Schäumen durch Beaufschlagung einer Lösung, Schmelze, Emulsion

oder Suspension, die mindestens eine Aktivsubstanz enthält, mit einem gasförmigen Medium und Aufschäumen, ist dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung, Schmelze, Suspension oder Emulsion bezogen auf ihr Gewicht

- a) 40 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer wasserlöslicher Polymere,
- b) 10 bis 59,99 Gew.-% eines oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe, Acidifizierungsmittel, Chelatkomplexbildner, belagsinhibierenden Polymere oder nichtionischen Tenside, 5
- c) 0 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Hilfs- und/oder Füllstoffe
- d) 0,01 bis 30 Gew.-% eines Aufschäumgases (Treibmittels)

enthält. 10

[0198] Die Inhaltsstoffe a) bis c) wurden vorstehend ausführlich beschrieben. Als Inhaltsstoff d) zum Aufschäumen können beliebige Gase oder Gasgemische eingesetzt werden. Beispiele für in der Technik eingesetzte Gase sind Stickstoff, Sauerstoff, Edelgase und Edelgasgemische wie beispielsweise Helium, Neon, Argon und deren Mischungen, Kohlendioxid usw. Aus Kostengründen wird erfindungsgemäß vorzugsweise Luft als Aufschäumgas eingesetzt. Wenn die aufzuschäumenden Komponenten oxidationsstabil sind, kann das gasförmige Medium auch ganz oder teilweise aus Ozon bestehen, wodurch oxidativ zerstörbare Verunreinigungen oder Verfärbungen in den aufzuschäumenden Medien beseitigt oder ein Keimbefall dieser Komponenten verhindert werden können. 15

[0199] Auch leichtflüchtige Verbindungen können als Aufschäumgase genutzt werden. Hier kommen beispielsweise niedere Ether wie Dimethylether und Diethylether in Betracht. Auch die aus Spraydosen bekannten Treibmittel wie Propan oder Butan sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Aufschäumgas geeignet. Entscheidend ist bei der Eigenschaft als Inhaltsstoff d) lediglich, daß die Substanz bei den Verarbeitungsbedingungen Hohlräume erzeugen und damit Schaumstrukturen aus der Mischung der Inhaltsstoffe ausbilden kann. 20

[0200] In bevorzugten Verfahren werden als Treibmittel bei Raumtemperatur gasförmige Stoffe aus der Gruppe Kohlendioxid, Stickstoff, Distickstoffdioxid, Propan, Butan, Dimethylether und deren Mischungen, in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 0,25 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Masse der Lösung, Schmelze, Emulsion oder Suspension, eingesetzt. 25

[0201] Selbstverständlich können auch Stoffe eingesetzt werden, welche unter den Arbeitsbedingungen des Herstellverfahrens Gase freisetzen. Hier bieten sich beispielsweise Natriumhydrogencarbonat, para-Toluolsulfonylhydrazid, 4,4'-Oxybis(benzolsulfonylhydrazid) oder Gemische aus Säuren und Hydrogencarbonaten an. Hier sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen als Treibmittel bei Raumtemperatur feste Stoffe, welche bei der Extrusionstemperatur Gase freisetzen, in Mengen von 0,5–10 Gew.-%, vorzugsweise 1–7,5 Gew.-% jeweils bezogen auf die Masse des Polymers bzw. des Polymergemischs eingesetzt werden. 30

[0202] Zur Erzeugung der Schäume wird in bevorzugten Ausführungsformen das gasförmige Medium in Flüssigkeiten eingeblasen, oder man erreicht die Aufschäumung durch heftiges Schlagen, Schütteln, Verspritzen oder Rühren von Flüssigkeit in der betreffenden Gasatmosphäre. Aufgrund der leichteren und besser kontrollier- und durchführbaren Aufschäumung ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Schaumerzeugung durch das Einblasen des gasförmigen Mediums ("Begasung") gegenüber den anderen Varianten deutlich bevorzugt. Die Begasung erfolgt dabei je nach gewünschter Verfahrensvariante kontinuierlich oder diskontinuierlich über Lochplatten, Sinterscheiben, Siebeinsätze, Venturidüsen, Inline-Mischer, Homogenisatoren oder andere übliche Systeme. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind auch selbstaufschäumenden Systeme, bei denen das aufschäumende Gas durch chemische Reaktion der Komponenten untereinander gebildet wird, bevorzugt. Noch bevor der Schaum kollabiert, erstarren die flüssigen, halbflüssigen oder hochviskosen Zellstege zu Feststoffen, wodurch der Schaum stabilisiert und ein "fester Schaum" gebildet wird. 35

[0203] Als aufzuschäumende Flüssigkeit bieten sich Lösungen, Dispersionen, Emulsionen oder Schmelzen an, wobei letztere im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt sind. 40

[0204] Alternativ können auch höher viskose Systeme aufgeschäumt werden, was bis hin zur Schaumbildung aus plastischen Massen gehen kann. Im letzteren Fall empfiehlt es sich, die Mischung der Inhaltsstoffe a) bis c) in einem Extruder zu plastifizieren und dem Extruderausgang unter Beaufschlagung mit Treibmittel zuzuleiten. Dieses Verfahren liefert stabile Schäume und erfordert nicht, daß die Rohstoffmischung aufgeschmolzen, gelöst oder dispergiert werden muß. 45

[0205] Die erfindungsgemäßen Schäume können im Anschluß an die Herstellung in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung bereits als fertiges Wasch- oder Reinigungsmittel verpackt und verkauft werden, es ist aber auch möglich, sie mit anderen Bestandteilen zu einem zusammengesetzten Wasch- oder Reinigungsmittel zu konfektionieren. Erfindungsgemäße Schäume mit offener Zellstruktur können darüberhinaus als Trägermaterial für weitere Inhaltsstoffe dienen. So ist die Absorption von Niotensiden, Duftstoffen, Paraffin- oder Silikonölen oder anderen flüssigen Substanzen in die erfindungsgemäßen Schäume problemlos möglich. Hierbei beträgt die Menge an aufgenommener Substanz beispielsweise 20 bis 1000 Gew.-% Additiv, bezogen auf den unadditivierten Schaum. 50

#### Beispiele

[0206] Die unten angegebenen Mischungen wurden in einem Brabender Doppelschneckenknetzer (DSK) 42/7 verarbeitet. Der DSK arbeitet mit gegenläufigen Schnecken wodurch eine extrem gute Durchmischung gewährleistet wird. Die Temperaturen zur Verarbeitung der Mischungen betrugen in den drei vorhandenen Zonen entlang der Schnecke 140°C und 147°C in der Austrittsdüse. 55

[0207] Die Mischungen wurden bei 50 U/min durch eine Strangdüse extrudiert. Der Durchmesser der Düse betrug 4 mm die entsprechend geschäumten Stränge wiesen einen Durchmesser von mehr als 5 mm (Schaum 1 und 2) auf. 60

Schaum 1

	Mowiol® 4/88	61,3%
	Glycerin	5,1%
5	Sorbit	5,0%
	Aerosil® R972	0,4%
	Stearinsäure	0,2%
	PEG 400	5,0%
10	Natriumsulfat	23,0%

Schaum 2

	Mowiol® 8/88	42,5%
15	Mowiol® 4/88	42,5%
	Glycerin	4,3%
	Sorbit	2,6%
	Dest. Wasser	0,5%
	Aerosil® R972	0,5%
20	Stearinsäure	0,3%
	Natriumhydrogencarbonat	6,8%

Schaum 3

25 **[0208]** Die Verarbeitungstemperaturen müssen je nach ausgewähltem Treibmittel höher gewählt werden, im Falle des Schaum 3 sind Temperaturen von 180–190°C an der Austrittsdüse des Extruders erforderlich. Das geschäumte Polymer muß bei diesen Temperaturen anschließend rasch abgekühlt werden, da ansonsten der Schaum kollabiert. Dies kann z. B. durch Kühlen mit flüssigem Stickstoff oder anderen Kühlmitteln geschehen, in denen der Polyvinylalkohol nicht löslich oder nur schlecht löslich ist, wie z. B. mit festem Kohlendioxid gekühltes Ethanol, Cyclohexanol, Diethylether, Ethylenglykol etc (Mischungsverhältnis: 30% Kohlendioxid: 70% Lösemittel).

	Mowiol® 4/88 (PVA)	78,5%
	Glycerin	6,9%
35	Sorbit	5,6%
	Schaummittel (äquimolares Gemisch aus Citronensäure + Natrium-Hydrogencarbonat)	9,0%

Patentansprüche

- 40 1. Fester Schaum, **gekennzeichnet durch** einen Gehalt von
- a) 40 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer wasserlöslicher Polymere,
  - b) 10 bis 60 Gew.-% eines oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe, Acidifizierungsmittel, Chelatkomplexbildner, belagsinhibierenden Polymere oder nichtionischen Tenside,
  - c) 0 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Hilfs- und/oder Füllstoffe.
- 45 2. Schaum nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das bzw. die wasserlösliche(n) Polymer(e) ausgewählt ist/sind aus:
- i) und deren Salzen
  - 50 ii) Polymethacrylsäuren und deren Salzen
  - iii) Polyvinylpyrrolidon,
  - iv) Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymeren,
  - v) Celluloseethern
  - vi) Polyvinylacetaten, Polyvinylalkoholen und ihren Copolymeren
  - 55 vii) Pfcopolymeren aus Polyethylenglykolen und Vinylacetat
  - viii) Alkylacrylamid/Acrylsäure-Copolymeren und deren Salzen
  - ix) Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymeren und deren Salzen
  - x) Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymeren und deren Salzen
  - xi) Alkylacrylamid/Acrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymeren und deren Salzen
  - 60 xii) Alkylacrylamid/Methacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymeren und deren Salzen
  - xiii) Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymeren und deren Salzen
  - xiv) Alkylacrylamid/Alkylmethacrylat/Alkylaminoethylmethacrylat/Alkylmethacrylat-Copolymeren und deren Salzen
  - 65 xv) Copolymeren aus
    - xiii-i) ungesättigten Carbonsäuren und deren Salzen
    - xiii-ii) kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren und deren Salzen
  - xvi) Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammo-



- niumsalze  
 xvii) Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze  
 xviii) Methacroylethylbetain/Methacrylat-Copolymere  
 xix) Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere 5  
 xx) Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert. Butylacrylamid-Terpolymere  
 xxi) Pfropfpolymeren aus Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch, copolymerisiert mit Crotonsäure, Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Polyalkylenoxiden und/oder Polyalkylenglykolen  
 xxii) gepropften Copolymere aus der Copolymerisation von 10  
   xx-i) mindestens einem Monomeren vom nicht-ionischen Typ,  
   xx-ii) mindestens einem Monomeren vom ionischen Typ,  
 xxiii) durch Copolymerisation mindestens eines Monomeren jeder der drei folgenden Gruppen erhaltenen Copolymere:  
   xxi-i) Ester ungesättigter Alkohole und kurzkettiger gesättigter Carbonsäuren und/oder Ester kurzkettiger gesättigter Alkohole und ungesättigter Carbonsäuren, 15  
   xxi-ii) ungesättigte Carbonsäuren,  
   xxi-iii) Ester langkettiger Carbonsäuren und ungesättigter Alkohole und/oder Ester aus den Carbonsäuren der Gruppe d6ii) mit gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten C<sub>8-18</sub>-Alkohols.  
 3. Schaum nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das bzw. die wasserlösliche(n) Polymer(e) ausgewählt ist/sind aus Homopolymeren von Vinylalkohol, Copolymeren von Vinylalkohol mit copolymerisierbaren Monomeren oder Hydrolyseprodukten von Vinyliester-Homopolymeren oder Vinylester-Copolymeren mit copolymerisierbaren Monomeren. 20  
 4. Schaum nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Polymer ein Polyvinylalkohol ist, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% beträgt. 25  
 5. Schaum nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Polymer ein Polyvinylalkohol ist, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10 000 bis 100 000 g/mol<sup>-1</sup>, vorzugsweise von 11 000 bis 90 000 g/mol<sup>-1</sup>, besonders bevorzugt von 12 000 bis 80 000 g/mol<sup>-1</sup> und insbesondere von 13 000 bis 70 000 g/mol<sup>-1</sup> liegt. 30  
 6. Schaum nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das bzw. die wasserlösliche(n) Polymer(e) ausgewählt ist/sind aus Polyurethanen aus Diisocyanaten (I) und Diolen (II)  

$$\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{R}^1-\text{N}=\text{C}=\text{O} \quad (\text{VII}),$$
 35  

$$\text{H}-\text{O}-\text{R}^2-\text{O}-\text{H} \quad (\text{VIII}),$$
  
 wobei die Dirole mindestens anteilsweise ausgewählt sind aus Polyethylenglykolen (II a) und/oder Polypropylenglykolen (II b) 40  

$$\text{H}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH} \quad (\text{IV}),$$
  

$$\text{H}-(\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_2)_n-\text{OH} \quad (\text{V}),$$
 45  

$$\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
  
 und R<sup>1</sup> sowie R<sup>2</sup> unabhängig voneinander für einen substituierten oder unsubstituierten, geradkettigen oder verzweigten Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylrest mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen und n jeweils für Zahlen von 5 bis 2000 stehen. 50  
 7. Schaum nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Polymer ein Polyurethan aus Diisocyanaten (VII) und Diolen (VIII) ist  

$$\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{R}^1-\text{N}=\text{C}=\text{O} \quad (\text{VII}),$$
 55  

$$\text{H}-\text{O}-\text{R}^2-\text{O}-\text{H} \quad (\text{VIII}),$$
  
 wobei R<sup>1</sup> für eine Methylen- Ethylen- Propylen-, Butylen-, Pentylen-Gruppe oder für -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>- oder für 2,4- bzw. 2,6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>, oder für C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> oder für einen Isophoronrest (3,5,5-Trimethyl-2-cyclohexanon) steht und R<sup>2</sup> ausgewählt ist aus -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> oder -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(O-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> mit n = 4 bis 1999. 60  
 8. Schaum nach einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Polymer ein Polyurethan ist, welches Struktureinheiten der Formel (IX) aufweist  

$$-[\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-\text{R}^1-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{R}^2]_k- \quad (\text{IX}),$$
 65  
 in der R<sup>1</sup> für -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>- oder für 2,4- bzw. 2,6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>, oder für C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> steht und R<sup>2</sup> ausgewählt ist aus -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> oder -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-(O-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, wobei n eine Zahl von 5 bis 199 und k eine Zahl von 1 bis 2000 ist.

9. Schaum nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß er das/die wasserlösliche(n) Polymer(c) in Mengen von 45 bis 87,5 Gew.-%, vorzugsweise von 50 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt von 55 bis 82,5 Gew.-% und insbesondere von 60 bis 80 Gew.-%, enthält.
10. Schaum nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß er als Inhaltsstoff b) 12,5 bis 55 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 17,5 bis 45 Gew.-% und insbesondere 20 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer nichtionischer Tenside enthält.
11. Schaum nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß er als Inhaltsstoff c) einen oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Farb- und Duftstoffe, Stellmittel, Bindemittel, Feuchthaltemittel und/oder Salze enthält.
12. Verfahren zur Herstellung von Schäumen durch Beaufschlagung einer Lösung, Schmelze, Emulsion oder Suspension, die mindestens eine Aktivsubstanz enthält, mit einem gasförmigen Medium und Aufschäumen, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung, Schmelze, Suspension oder Emulsion bezogen auf ihr Gewicht
- a) 40 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer wasserlöslicher Polymere,
  - b) 10 bis 59,99 Gew.-% eines oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Gerüststoffe, Acidifizierungsmittel, Chelatkomplexbildner, belagsinhibierenden Polymere oder nicht-ionischen Tenside,
  - c) 0 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Hilfs- und/oder Füllstoffe
  - d) 0,01 bis 30 Gew.-% eines Aufschäumgases (Treibmittels) enthält.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Treibmittel bei Raumtemperatur gasförmige Stoffe aus der Gruppe Kohlendioxid, Stickstoff, Distickstoffoxid, Propan, Butan, Dimethylether und deren Mischungen, in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 0,25 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Masse der Lösung, Schmelze, Emulsion oder Suspension, eingesetzt werden.
14. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Treibmittel bei Raumtemperatur feste Stoffe, welche bei der Extrusionstemperatur Gase freisetzen, in Mengen von 0,5–10 Gew.-%, vorzugsweise 1–7,5 Gew.-% jeweils bezogen auf die Masse des Polymers bzw. des Polymergemischs eingesetzt werden.